





كليـة الزراعــة
قسم الكيمياء الحيوية الزراعية

الكيمياء الزراعية (2)

الدروس النظرية لطلاب الفرقة الأولي

اعداد هيئة التدريس بالقسم

العام الجامعي 2022/2021

رسالة برنامج الكيمياء الحيوية الزراعية :-

"إعداد كوادر بشرية متميزة في مجال الكيمياء الحيوية الزراعية تتمتع بثقافةعلمية وإسلامية وقادرة على المنافسة في سوق العمل المحلي والاقليمي، ولها إهتمام بالغ لإجراء البحوث التطبيقية الحديثة للمساهمة في التنمية الزراعية المستدامة والمشاركة الفعالة في خدمة البيئة والمجتمع"

العنوان – كلية الزراعة جامعة الأزهر - مدينة نصر - القاهر
- ت الكلية 022368119 ف- 0223868076-
ت برنامج الكيمياء الحيوية 0222629197 .

الباب الأول

قوانين الاتحاد الكيميائي LAWS OF CHEMICAL COMBINATION

يتوقف إتحاد العناصر في التفاعلات الكيميائية لتكوين مركبات كيميائية بوجه عام على اربعة قوانين ولقد استنتجت هذه القوانين من نتائج التجارب العملية العديدة ، وتمثل هذه القوانين بوجه عام العلاقة الكمية في علم الكيمياء أو بعبارة اخرى تفسير العلاقة بين كميات المواد المتفاعلة على اختلافها ، ولقد كان للطرق التحليلية الدقيقة التي اكتشفها بلاك Black (1728 – 1799) وبرجمان Bergman (1735- 1874) ولافوازيه Lavoisier (1743 – 1794) الفضل الاكبر في تقدير الكيمات النسبية للعناصر الموجودة في مركب ما، وأدت التفسيرات المختلفة للتجارب العملية من هذا أنوع الى اكتشاف هذه القوانين الأربعة .

والتي كان لها أثر عظيم في تقدم علم الكيمياء وهي

1. قانون عدم فناء المادة
2. قانون النسب الثابتة
3. قانون النسب المتضاعفة
4. قانون النسب المتكافئة

وقد استنتج دالتون النظرية الذرية من قانون عدم فناء المادة وقانون النسبة الثابتة وقانون النسب المتضاعفة ، ويمكن القول بالتحديد ان بعض علماء الكيمياء يعتبرون قانون النسب المتضاعفة من اهم القوانين في تاريخ الكيمياء لأنه المرشد الذي هدى العلماء الى طريق البحث والتقدم بأهم نظريات الكيمياء وهي النظرية الذرية.

1- قانون عدم فناء المادة The Law of Conservation of Mass

تشير التجارب المختلفة إلى أن كثيرا من التغيرات تحدث في المادة دون أن ايصحبها تغير في وزن المواد نفسها (الوزن هو المقياس المعتاد للكتلة). ونصه "في جميع التفاعلات الكيميائية يتساوى مجموع كتل المواد المتفاعلة مع مجموع كتل المواد الناتجة من التفاعل ، ولقد أثبتت جميع التجارب التي اجريت بعد ذلك صحة القانون المذكور ويمكن بواسطة الميزان الدقيق تقدير النقص في الوزن بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل الى 0.1 ملليجرام في 100 جرام او جزء في المليون.

ويعبر عن هذا القانون بتعريف آخر " في جميع التغيرات الطبيعية والكيميائية تبقى مجموع كل المواد المشتركة فيها ثابتة لا تتغير".

وأول من ذكر قانون عدم فناء المادة هو عالم روسي يدعي لومونوزوف Lomonossov في عام (1756) وذكره في نفس الوقت العالم الفرنسي لافوازيه Lavoisier (عام 1774) وفي خلال هذه الفترة بين عام 1893 ، 1908 قام العالم الألماني لاندولت Landolt بتجارب دقيقة جدا لاختيار هذا القانون ووجد أن درجة الخطأ في هذا القانون لا تتعدى جزء في 10 مليون.

ونظرا لاستعمال اصطلاح الكتلة Mass (m) والوزن Weight (w) في هذا القانون فيجب معرفة الفرق بينهما.

الوزن: يعبر وزن الجسم عن قوة الجاذبية الأرضية gravitational force التي تؤثر على هذا الجسم اي ان الوزن عبارة عن قوة جذب الأرض للجسم المذكور فإذا كان وزن شخص ما يساوي 90 كيلوجرام فان معنى ذلك أن الكرة الأرضية تقوم بجذب هذا الشخص بقوة قدرها 90 كيلوجرام. وبما ان الوزن عبارة عن قوة فيجب ان نعبر عنه بالوحدات المستعملة لتمييز القوة مثل داين dyne (في نظام سنتيمتر - جرام - ثانية) اى سم جم ث c.g.s فاذا كانت القوة (F) التي توثرعلى الجسم بسبب الجاذبية الأرضية ، الوزن w، الكتلة (m) فان قانون نيوتن Newton يشير الى العلاقة بينهما :

وزن الجسم (w) = قوة (F) = الكتلة x(m) عجلة الجاذبية الأرضية (g)

الوزن = القوة (داين) = الكتلة (جرام) X عجلة الجاذبية (سم / ثانية ^{2})

الوزن = القوة (نيوتن)= الكتلة (كيلوجرام) X عجلة الجاذبية (متر / ثانية^{2}) عجلة الجاذبية = 980 (سم / ثانية ^{2}) = 980 (متر / ثانية^{2})

اي ان الكيلوجرام من المادة يزن 9.8 نيوتن وبنفس الطريقة يعبر الجرام الواحد من المادة عن وزن قدرة 980 داين . وبذلك تتضح العلاقة بين وحدات القوة المذكورة اي النيوتن والداين . 1 نيوتن = 100000 داين = 10^{5} داين

الكتلة :

أما كتلة الجسم فهي كمية ما يحويه من مادة وهي كمية ثابتة ولا تتوقف على الظروف الخارجية ومن الواضح أن عجلة الجاذبية (g) تختلف في قيمتها من مكان لاخر على سطح الكرة الأرضية ولكن تعتبر القيمة ثابتة في نقطة معينة على سطح الأرض . ويتع ذلك أن وزن الجسم يتناسب طرديا مع كتلته ويكفي معرفة احداها لحساب الاخر كالاتى:

الوزن يتناسب مع الكتلة

الوزن = عدد ثابت × الكتلة (العدد الثابت هو عجلة الجاذبية الأرضية)

الكتلة = (الوزن ÷عجلة الجاذبية الأرضية) $F=W=mg$

ولذلك يعرف قانون عدم فناء المادة أحيانا باسم قانون عدم فناء الوزن او قانون عدم فناء الكتلة.

وتشير نظرية اينشتاين المشهورة عن النسبة (عام 1905) الى ان المادة والطاقة صورتان لشئ واحد واوجد اينشتاين العلاقة التي تربط بينهما:

الطاقة (E) = الكتلة (m) × (سرعة الضوء)٢

$$E=mc^2$$

وحدة الطاقة هي الجول Joule في النظام (متر - كيلومتر - ثانية) او الارج Erg في النظام (سنتميتر - جرام - ثانية) وهي نفس الوحدات المستعملة لتمييز الشغل work وهو عبارة عن قوة في مسافة . فاذا كانت القوة بالنيوتن والمسافة بالمتر فان وحدات الشغل وبالتالى الطاقة هي (نيوتن- متر) - newton -meter والتي يطلق عليها الاصطلاح جول ، واذا عبر عن القوة بالداين و المسافة بالسنتيمتر فان الوحدة الناتجة هي (داين - سنتيمتر) - dyne- centimeter والتي تعرف بالارج ، وبما أن المتر يساوي 100 سنتيمتر والنيوتن يساوي 100000 داين فانه يستنتج من ذلك أن الجول (اي نيوتن - متر) يساوي 10^{7} ارج (اي داين - سنتيمتر)

اجول = انيوتن - متر = 10^{7} ارج = 10^{7} داين سنتيمتر

الكيلو كالوري = 4186 جول = 1000 كالوري

ولقد أدت نظرية اينشتاين الى ادماج قانون عدم فناء المادة وقانون عدم فناء الطاقة (لأن المادة والطاقة صورتان لشئ واحد) في قانون واحد هو قانون عدم فناء المادة - الطاقة.

مثال ١: إذا فرض ان كتلة جسم ما (m جرام) وكانت سرعة الضو ء (3×10^{10} سم/ ثانية) فان الطاقة التي تعادل هذا الوزن تكون :

الطاقة =الكتلة (جم) × مربع سرعة الضوء (سم/ ثانية)^2

= $m\times(3\times10^{10})^2 = (9\times10^{20})\ m$ (أرج)

الطاقة = $\frac{20_{10}\times 9\times m}{20_{10}\times 4,186}$ = $2,15\times10^{12}\ m$ (كالوري)

مثال ٢: في تفاعل 100 جم من مادة ما يحدث تغير في الطاقة قدره 100000 كالوري ولحساب الكتلة المكافئة لهذه الطاقة.

الطاقة = الكتلة x مربع سرعة الضوء = الطاقة = $m^{13}10\times2,15$

$m^{13}10\times2,15 = 100000$

$m = 4ر65 \times 10^{-9}$ جرام

ولا شك أن هذا النقص في ١٠٠ جرام ضئيل جدا ولا يمكن قياسه باي طريقة معروفة الي الان.

(٢) قانون النسب الثابتة Law of Definite (constant) Proportions

ينص على أن المركب الكيميائي النقى يحتوى دائما على نفس العناصر متحدة مع بعضها بنفس النسبة من حيث الوزن مهما كان مصدره او طريقة تحضيره ، ومعنى ذلك أن التركيب الكيميائي لمركب معين ثابت دائما ولا يتوقف على الطريقة وزمان او مكان التحضير.

تأكسد النحاس يحضر بعدة طرق منها :

1. $2Cu + 0_2 \rightarrow 2\ Cuo$
2. $CuCo_3 \rightarrow co_2 + Cuo$

ويظل اكسيد النحاس الناتج في كل حالة يحتوى على 79.9 ٪ بالوزن من النحاس ، 20.1 بالوزن من الأكسجين . وثاني أكسيد الكربون يحضر بعدة طرق منها :

1. $c+o_2 \rightarrow co_2$
2. $cuco_3 \rightarrow co_2 + cuo$
3. $2\ Hcl + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl + Co_2 + H_20$
4. $Hcl + NaHCO_3 \rightarrow NaCl + Co_2 + H_20$

ويحتوى ثاني اكسيد الكربون الناتج من هذه الطرق الأربعة على عنصري الكربون و الاكسجين بنسبة 12.1 جم :32 جم على الترتيب ، وقد ادى اكتشاف النظائر الى تعديل في صيغة هذا القانون

(3) قانون النسب المتضاعفة Law of Multiple Proportions

اذا اتحد عنصران (A) ، (B) ليكونا أكثر من مركب واحد فإن نسب الأوزان المختلفة من احد العنصرين وليكن العنصر (A) التي تتحد بوزن ثابت من العنصر الآخر (B) تكون نسبة بسيطة أو مساوية لرقم صحيح (صغير). استنتجه دالتون Dalton عام 1803.

- فمثلا يتحد الاكسجين مع الكربون التكوين ثاني اكسيد الكربون واول اكسيد الكربون .

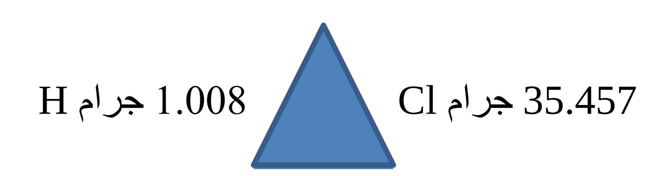
وبحساب كمية الكربون التي تتحد مع جرام واحد من الأكسجين في الحالتين نجد أنها0.3752 جم ، 0.7504 جم بنسبة2:1.

قانون النسب المتكافئة Law of Multiple Proportions

وينص على " النسبة التي يتحد بها اي عنصرين مع عنصر ثالث هي نفس االنسب (او مضاعف بسيط لها او جزء من تلك النسب) التي يتحد العنصران بها مع بعضها.

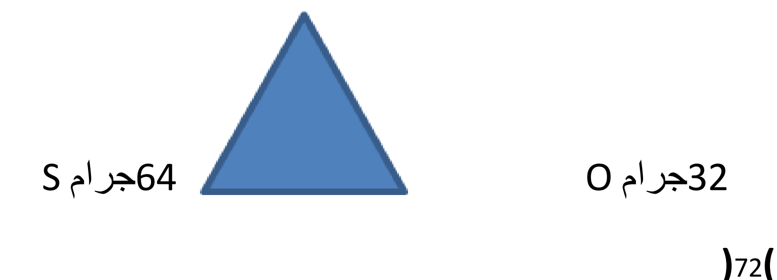
فمثلا وزن الأيدروجين ووزن الكلور اللذان يتحدان على وزن ثابت من الأكسجين لتكوين الماء و اكسيد الكلور هو نفس الوزن الذي يتحد به العنصران لتكوين كلوريد الأيدروجين وتبدو هذه العلاقة من الرسم التالي

8جرام O



كذلك يتحد 12 جرام كربون مع 32 جرام اكسجين لتكوين ثاني أكسيد الكربون وايضا يتحد 12 جرام كربون مع 64 جرام كبريت لتكوين ثاني كبريتيد الكربون وعند يتحد الكبريت مع الاكجسين يكون بنسبة 1 : 1 لتكوين ثاني اكسيد الكبريت او بنسبة 3:2 لتكوين ثالث اكسيد البكريت وتبدو هذه العلاقة من الرسم التالي.

12جرام C



النظرية الذرية لدالتون Dalton's Atomic Theory

يجب الاشارة الي تلك النظرية لانها فسرت الحقائق العملية الكثيرة والتي سبق ذكرها في قوانين الاتحاد الكيميائي وتتلخص نظرية دالتون (1803) **فيما يلي:**

1. تتكون العناصر الكيميائية من وحدات دقيقة مميزة تسمى بالذرات. وهذه الذرات غير قابلة للانقسام وتحتفظ بمميزاتها وبكيانها في جميع التغيرات الطبيعية والكيميائية.
2. ذرات العنصر الواحد متشابهة في الخواص الطبيعية والكيميائية وذات وزن واحد ولها نفس الكتلة (او الوزن). اما ذرات العناصر المختلفة فتختلف في خواصها الطبيعية والكيميائية كما تختلف في كتلتها.
3. الاتحاد الكيميائي بين عنصرين او اكثر عبارة عن اتحاد بين ذرات هذه العناصر بنسب عددية بسيطة لتعطي اصغر وحدة من المركب اي الجزئ
4. .ذرات نفس العناصر يمكنها الاتحاد ببعضها بأكثر من نسبة واحدة لتكون أكثر من مركب واحد.
5. الجزئ هو أصغر مجموعة من الذرات (متحدة مع بعضها بنسبة بسيطة) توجد على شكل وحدة مستقلة عن المجموعات الأخرى التي تماثلها وجزئ المركب يحتوي على أكثر من نوع واحد من الذرات اما جزئ العنصر فيحتوي على ذرة او اكثر من نوع واحد.

قانون جاي أوساك على الاتحاد الكيميائي بالحجم

Gay-Lussac's law of combination by volume

ينطبق هذا القانون على التفاعلات بين الغازات فقط ونصه:

تتحد الغازات كيميائيا بنسبة بسيطة من حيث الحجم وتكون النسبة بين حجوم الغازات الداخلة في التفاعل وحجوم الغازات الناتجة من التفاعل نسبة بسيطة وذلك بشرط ان تقاص الحجوم تحت ظروف واحدة من الضغط والحرارة "

فمثلا يتحد 1 حجم من الأيدروجين مع 1 حجم من الكلور لتكوين حجمين من غاز كلوريد الأيدروجين اي ان النسب بين حجوم الغازات المتفاعلة والناتجة عن هذا التفاعل هي النسب البسيطة (1 :1 : 2)

ويتحد 2 حجم من الايدروجين مع 1 حجم اكسجين لتكوين حجمين بخار ماء والنسب الحجمية هنا هي (2 :1 :2) .

وعندما يتحد 1 حجم ازوت مع 3 حجم ايدروجين لتكوين 2 حجم غاز نشادر (أمونيا) تكون النسب الحجمية في هذه الحالة (2:3:1).

قانون افوجادرو Avogadro

وينص على:
تحت نفس الظروف من الحرارة والضغط تحتوى الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة على نفس العدد من الجزيئات.
ويمكن استخدام هذا القانون في معرفة عدد الذرات في الجزئ كما يتضح من المثال التالي:
حجم ازوت +3 حجم ايدروجين ← حجمين نشادر
واذا كان الحجم الواحد من الغاز يحتوي على (n) جزئ
اذا (n) جزئ ازوت +3 (n) جزئ ايدروجين ← (n2) جزئ نشادر
أي 1 جزئ ازوت +3 جزئ ايدروجين ← ٢ جزئ نشادر
0.5 جزئ ازوت + 1.5 جزئ ايدروجين ← 1جزئ نشادر

بمعنى أن الجزئ الواحد من النشادر يحتوي على (0.5) جزئ من الأزوت ، (1.5) جزئ من الايدروجين - وحيث أن الذرة غير قابلة للانقسام في التفاعلات الكيميائية لذا لابد ان يحتوى جزئ الازوت على ذرتين على الاقل.

الوزن الذري والوزن المكافئ والتكافؤ:

الوزن المكافئ للاكسجين هو المرجع الأساسي للأوزان المكافئة للعناصر الاخرى واعتبر مساويا القيمة ٨، كما ان الوزن الذرى المتفق عليه للأكسجين يساوي 16.
يتضح من ذلك أن الوزن الذرى للأكسجين يساوي ضعف وزنه المكافئ.
وتبعا للنظرية الذرية يجب أن يكون وزن الذرة مساويا لحاصل ضرب الوزن المكافئ في عدد بسيط صحيح ، أي أن النسبة بين الوزن الذرى للعنصر ووزنه المكافئ تساوي عدد صحيح يعرف بالتكافؤ(Valence).

وبذلك تكون العلاقة بين الوزنين كما يلى :

الوزن المكافئ equivalent weight = $\frac{\text{الوزن الذري}}{\text{التكافئ}}$.

الوزن الذرى atomic weight = الوزن المكافئ xالتكافؤ

تقدير الوزن الزري :

من اهم الطرق المستخدمة لتعيين الأوزان الذرية للعناصر

(1) : طريقة كانيزارو Cannizzaro ' s method

استعان كانيزارو بالحقيقة التالي :

الذرة أصغر جسيمات العنصر التي يمكن أن تدخل في التفاعلات الكيميائية .

ثم أتبع ذلك باستنتاجات صحيحة وهي :

أ) تتكون الجزيئات من عدد صحيح من الذرات (1 أو ٢ أو ٣ ....الخ)

ب) لا يمكن أن يحتوي الجزئ على اقل من ذرة واحدة من العنصر .

ج) يمثل الوزن الجزيئي لأي مادة مجموع الأوزان الذرية للذرات المختلفة التي تتكون منها الجزئيات . أي انه لا يمكن أن يوجد أقل من الوزن الذرى للعنصر في الوزن الجزيئي الواحد لأي مركب من مركباته .

د) وبذلك يمكن القول ان الوزن الذري للعنصر هو اصغر وزن (بوحدات الوزن الذري) من العنصر يمكن أن يوجد في الوزن الجزيني (بوحدات الوزن الذري) لاي مركب من مركباته . وبذلك تصبح اوزان العنصر الموجودة في الأوزان الجزيئية لمركباته مضاعفات بسيطة (1 أو 2 أو 3 ٠٠. الخ) اللوزن الذرى .

وقد استفاد كانيزارو من هذه الحقائق واستخدمها لتقدير الوزن الذرى العناصر بطريقة تقريبية . وتتلخص فيما يلي:

يحضر اكبر عدد ممكن من المركبات الطيارة (غازية) للعنصر المراد تعيين وزنه الذرى ثم تقدر الأوزان الجزيئية لكل من مركباته (بطريقة الكثافة) ويشير تعريف الوزن الجزيني على اساس العدد 32 الذي يعبر عن الوزن الجزيئي للاكسجين إلى العلاقة التالية:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للغاز}}{\text{الوزن الجزيئي للاكسجين}} = \frac{\text{وزن جزئ واحد من الغاز}}{\text{وزن جزئ واحد من الاكسجين}}$$

ايضا =

$$\frac{\text{وزن (n) جزئ من الغاز}}{\text{وزن (n) جزئ من الاكسجين}} = \frac{\text{وزن حجم معين من الغاز}}{\text{وزن نفس الحجم من الاكسجين}}$$

$$= \frac{\text{كثافة الغاز}}{\text{كثافة الاكسجين}}$$

$$\text{اذا الوزن الجزيئي للغاز} = 32 \times \frac{\text{كثافة الغاز}}{\text{كثافة الاكسجين}}$$

وبعد تقدير الاوزان الجزيئية تحلل هذه المركبات لايجاد وزن العنصرالموجود في الوزن الجزيئي "

ويعتبر أصغر الأوزان للعنصر في الوزن الجزيئي للمركبات هو الحد الأقصى للوزن الذرى.

والجدول التالي يوضح ذلك.

المركب	الوزن الجزيئي للمادة	وزن الكلور في الوزن الجزيئي للمركب وحدات الوزن الذرى
كلور Cl_2	71	71
كلور فورم $CH\ CL_2$	119	106
كلوريد الأيدروجين Hcl	36.5	35.5
كلوريد الايثيل أن C_2H_5cl	64.5	35.46

ويتبين من الجدول ان الوزنه الذري للكلور يساوي 35.5 تقريبا وهو اقل وزن يوجد في الأوزان الجزيئية المركبات الكلور.

(٢) طريقة ديولنج وبيتيه Dulong and Petit

يستخدم قانون ديولنج وبيته لتقدير الأوزان الذرية حيث لاحظ هذا العالمان الفرنسيان (١٨١٩) العلاقة بين الأوزان الذرية والحرارة النوعية للعناصر.

وينص القانون أن الحرارة الذرية atomic heat للعنصر الصلب تساوي تقريبا 6.2 كالورى في درجات الحرارة العادية. وتعرف كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة الوزن الذرى (١جم - ذرة) للعنصر درجة واحدة بالحرارة الذرية

اي ان : الحرارة الذرية = الوزن الذري × الحرارة النوعية للعنصر

مثل ١: احسب الوزن الذري بالضبط للرصاص اذا كانت حرارته النوعية 0.0315 كالورى / درجة / جرام ، اذا علمت أن الوزن المكافئ للرصاص في كلوريد الرصاص 103.6؟

الحرارة الذرية = الوزن الزري × الحرارة التوعية

= الوزن المكافي x التكافؤ x الحرارة النوعية

0.0315 x التكافؤ x 103.6 = 62

التكافؤ = 200 (تقريبا)

بما ان الوزن الذرى هو احد المضاعفات الصحيحة للوزن المكافئ

اذا الوزن الذرى للرصاص = 2 x 103.6 = 207.2

(٣) طريقة متشرلس للتشابه البلوري

Mitsch erlich's Law of Isomorphism

يستخدم قانون متشرلس للتشابه البلوري لتقدير الأوزان الذرية حيث ينص القانون على :

المركبات المتشابهة في الصورة البلورية وفي الخواص الكيميائية يمكن التعبير عنها غالبا بنفس الرمز الكيميائي.

والمثال التالي يبين ويوضح ظاهرة التشابه البلوري

.اذا كان أكسيد الكروم الأخضر يتشابه بلوريا مع اكسيد الحديديك Fe_2O_3 ومع اكسيد الألومنيوم Al_2O_3 . وكان الوزن المكافئ للكروم 17.37 - فما هو الوزن الذرى للكروم ؟

لوجود التشابه البلوري بين ($A1_2 0_3$) & ($Fe_2 0_3$) فان رمز اكسيد الكروم يكون $Cr_2 0_3$ أي أن تكافؤ الكروم في هذه الحالة يساوي 3.

بما ان الوزن الذرى = الوزن المكافئ x التكافؤ

اذا الوزن الذرى للكروم = 17.37 x 3 = 52.11

(4)الطريقة الكيميائية Analytical Method

وتستخدم التقدير الاوزان الذرية للعناصر التي ليس لها مركبات غازية . ويتم ذلك بالتحليل الكمى الدقيق لمركباتها بعد الحصول على معلومات تدل على رمز المركب.

والمثال التالي يوضح الطريقة الكيميائية التقدير الوزن الذرى .

احسب الوزن الذرى للفضة اذا علمت أن نسبة الفضة الى نترات الفضة هي 1.574:1 ا وان الوزن الذرى للأزوت 14.007.

والطريقة التي أجريت للوصول الى هذه النسبة تتلخص في الحصول على وزن معين من عنصر الفضة ثم تحويلة الى نترات فضة ثم ايجاد النسبة بين الوزنيين.

نفرض ان الوزن الذرى الفضة يساوي س

وحيث أن Ag : Ag No3

1:1.574

اذا (س+ 14.007+ 3 x 16 : س)

اذا س = 107.88 يساوى الوزن الذرى للفضة.

المكونات الرئيسية للذرات

الذرة أصغر وحدة بنائية لا عنصر يمكن أن يشترك في تفاعل كيميائي وتتركب من:

1- نواة يتركز فيها معظم كتلة الذرة وتحتوي على نوعين من الجسيمات البروتونات Protonsوالنيوترونات Neutrons والبروتونات جسيمات تحمل كل منها شحنة موجبة وكتلة البروتون تساوي تقريبا ١٨٣٧ مرة قدر كتلة الالكترون - والنيوترونات جسيمات متعادلة كهربيا وكتلة النيوترون تساوي تقريبا كتلة البروتون

2- الالكترونات Electrons وهي جسيمات متناهية في الصغر وكتلتها صغيرة جدا اذا قورنت بكتلة البروتون او النيوترون وتحمل شحنة سالبة.

والذرة متعادلة كهربيا في حالتها العادية لان عدد البروتونات الموجة الشحنة (الموجودة في النواة) يساوي عدد الالكترونات السالبة الشحنة الى تدور حول النواة. فالذرة مكونه من جزء وسط حقل النواة ويحيط بها الالكترونات .

ويلاحظ أن وزن الذرة في نواتها وبذلك يصبح وزن الذرة بالتقريب مساوياً لمجموع اوزان مكوناتها اي مجموع اوزان النيوترونات والبروتونات فقط ، لان وزن الالكترونات المحيطة بالنواة في ذرة ما صغير جدا بالنسبة لوزن الجسيمات الأخرى ولذلك يمكن اهماله . وترجع الشحنة الموجبة للنواة الى البروتونات التي تحويها أي أن مصدر الشحنات الموجبة في النواة هو البروتونات ولا تتأثر شحنة الذرة مطلقا بعدد النيوترونات الموجودة في النواة ولكنها توقف على التوازن بين الالكترونات الخارجية والبروتونات . اما في الذرات المتعادلة فيتساوي عدد الالكترونات مع عدد البروتونات التي توجد في النواة.

ويعرف عدد الجسيمات المكونة للنواة برقم الكتلة للعنصر Mass number وهو يساوي مجموع عدد البروتونات والنيوترونات المكونة للنواة وهو ايضا اقرب رقم صحيح للوزن الذرى المقدر علميا.

ويدل عدد البروتونات الموجودة في النواة (الشحنة النووية) على الرقم الذرى للعنصر Atomic numberوهو رقم ثابت مميز للعنصر وتوضح موضعه في الجدول الدوري للعناصر ولا يتأثر في التفاعلات الكيميائية . وبمعرفة رقم الكتلة والرقم الذرى يمكن حساب عدد البروتونات الموجودة في النواة كالاتى :

(رقم الكتلة - الرقم الذري) = عدد النيوترونات

وتحتوي جميع نوايا العناصر على نيوترون او اكثر ماعدا ذرة الايدروجين تتكون نواتها من بروتون واحد يحيط به الكترون واحد.

تصنيف العناصر

قامت عدة محاولات لتصنيف العناصر:

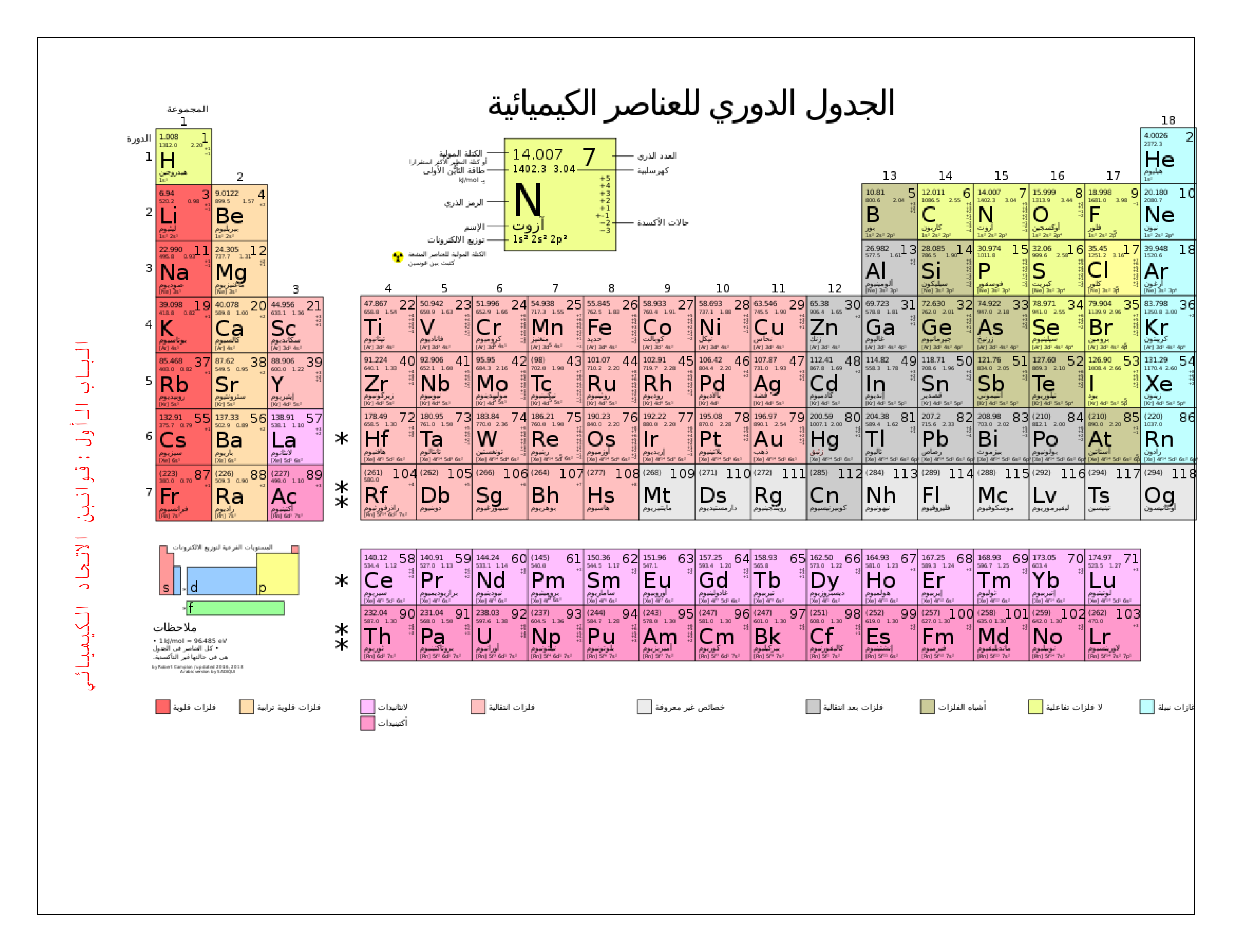
1- ارقام برزيليوس بتقسيم العناصر الى فلزات ولا فلزات ولم تنجح هذه الطريقة.
2- ثمانيات نيولاند : (اكتشاف دورية الخواص) قام بترتيب العناصر تصاعديا علي حسب أوزانها الذرية فلاحظ أن خواص العناصر تتكرر على نحو يشبه ايام الاسبوع فمثلا خواص العنصر الثامن تاتي مطابقة لخواص العنصر الاول والعنصر التاسع تأتي مطابقة للثاني.
3- محاولة مندليف لتصنيف العناصر تبعا لأوزانها الذرية .
4- محاولة موزلي تصنيف العناصر تبعا لاعدادها الذرية

الجدول الدوري لمندليف:

قام العالم الروسي مندليف بترتيب العناصر تصاعديا تبعا للتدرج في أوزانها الذرية في جدول عرف باسم الجدول الدوري لمندليف.

-يعد هذا الجدول اول جدول دوري لتصنيف العناصر . ولاحظ مندليف تكرارية خواص العناصر بصورة دورية وظهرت بعض العيوب في الجدول الدوري لمندليف كانت سببا في صعوبة التصنيف الدقيق للعناصر ، مما دعا العلماء الى تطوير الجدول عدة مرات منها محاولة موزلي الذي قام بدراسة خواص العناصر ، ووجد أن الخواص الفيزيائية والكيميائية لاي عنصر ترتبط دوريا بالعدد الذري وليس بالوزن الذري

. لهذا قام بترتيب العناصر في جدول على غرار جدول مندليف الا ان العناصر رتبت فيه تصاعديا حسب الزيادة في اعدادها الذرية.


الجدول الدوري للعناصر الكيميائية
المجموعة
الدورة
الكتلة المولية
طاقة التأين الأولى
الرمز الذري
الإسم
توزيع الالكترونات
العدد الذري
كهرسلبية
حالات الأكسدة
ملاحظات
فلزات قلوية
فلزات قلوية ترابية
لانثانيدات
أكتينيدات
فلزات انتقالية
خصائص غير معروفة
فلزات بعد انتقالية
أشباه الفلزات
لا فلزات تفاعلية
غازات نبيلة

الجدول الدورى الحديث:

عدد العناصر المعروفة حتى الان : 112 عنصر يوجد منها 89 عنصرفي الطبيعة والباقي يحضر صناعيا وقد تم اعتماد 103 عنصر حتى الان في الجدول الدورى الحديث .

وتم تصنيف العناصر بالجدول الدورى الحديث بعد اكتشاف التركيب الدقيق للذرة وكذلك مستويات الطاقة وامكن ترتيب العناصر في نظام دوري يعتمد على الزيادة في العدد الذري وكذلك طريقة ملء مستويات الطاقة بالالكترونات فيما يعرف بالجدول الدورى الحديث .

ويتكون الجدول من : مجموعات رأسية ودورات افقية :

1 -المجموعة الرأسية :

أ) عددها : ١٨ مجموعة رأسية ، تشتمل كل منها على : مجموعة من العناصر المتشابهة في الخواص.

ب) ترتيبها :

1 . تبدأ من يسار الجدول : بالمجموعات التي اعطيت الأرقام (2A) , (1A) اما في يمين الجدول : فتوجد المجموعات التي اعطيت الأرقام : , (5A) , (4A) , (3A) (6A) ,(A7) بالاضافة للمجموعة الصفرية (0) التي تحتوي على الغازات الخاملة .

٢ .اعتبارا من الدورة الرابعة : يفصل بين المجموعات التي تقع في يسار الجدول والمجموعات التي تقع في يمين الجدول مجموعة من العناصر تعرف بالعناصر الانتقالية وهي تشمل المجموعات الرأسية التالية : (8) ,(7B) ,(6 B) ,(5 B) ,(4 B) ,(3 B).

3. المجموعة الثامنة : تتكون من ثلاثة أعمدة من العناصر .

4 .يلي المجموعة الثامنة مجموعتي (2B) , (1 B).

ج) رقم المجموعة:

يدل على عدد الالكترونات التي تشغل مستوى الطاقة الخارجى.

تدرج خواص العناصر فى المجموعات :

خواص عناصر كل مجموعة تتدرج من اعلى المجموعة الى اسفلها.

مثال: عناصر المجموعة (1A) في يسار الجدول : تتشتمل على عناصر الاقلاء ، وهي تشترك في الاتي :

- عناصر فلزية . - أحادية التكافؤ.

الصفة الفلزية : تزداد بالتدريج من اعلى المجموعة إلى اسفلها.

فنجد ان عنصر السيزيوم (Cs) اكبرها في الصفة الفلزية، بينما عنصر الليثيوم (Li) اقلها في تلك الصفة. أما عنصر الفرانسيوم (Fr) فهو مشع.

الصفة الفلزية

ليثيوم	Li
صوديوم	Na
بوتاسيوم	K
روبيديوم	Rb
سيزيوم	Cs
فرانسيوم	Fr

2 -الدورات الأفقية :

عددها سبعة دورات افقية في الجدول وتتميز بان رقم الدورة يعبر عن : عدد مستويات الطاقة في ذرة العنصر ويأخذ الأرقام من (7→ 1).

فمثلا : تبدأ الدورة الثانية بملى مستوى الطاقة الثاني ، والدورة الثالثة بملئ مستوى الطاقة الثالث وهكذا تبدأ كل دورة بمل مستوى طاقة جديد بالإلكترونات.

تدرج خواص العناصر في الدورات :

تتدرج خواص العناصر في كل دورة من يسار الجدول الي يمينة بزيادة العدد الذرى ولنأخذ مثال الصفة الفلزية .

تدرج الصفة الفلزية في الدورات :

عناصر الدورة الواحدة تبدأ من يسار الجدول عناصر فلزية وبزيادة العدد الذري تقل الصفة الفلزية وتزداد الصفة اللافلزية .

لذا نجد عناصر يمين الجدول عناصر لا فلزية .

مثال : عناصر الدورة الثالثة:

(1A)	(2A)	(3A)	(4A)	(54)	(6A)	(7A)	(0)
^{11}Na	^{12}Mg	^{13}AL	^{14}SI	^{15}P	^{16}S	^{17}CL	^{18}Ar

عناصر لا فلزية   عناصر فلزية

تزداد الصفة اللافلزية وتقل الصفة الفلزية بزيادة العدد الذري في هذا الاتجاه (من يسار الجدول الى يمينه.

فرقم الدورة : يعبر عن عدد مستويات الطاقة في ذرة العنصر ورقم المجموعة يعبر عن عدد الإلكترونات في مستوى الطاقة الخارجي لذرة العنصر.

والجدول التالي يوضح بعض الامثلة:

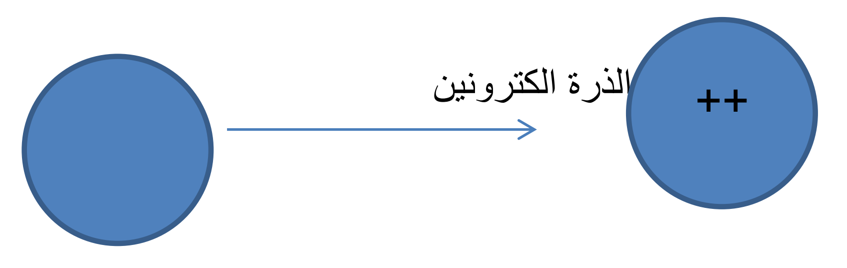
اسم العنصر	رقم الدورة	عدد مستويات الطاقة	رقم المجموعة	عدد الالكترونات في مستوى الطاقة الخارجي للذرة
ليثيوم (Li)	2	2	1	1
كربون (C)	2	2	4	4
اكسجين (O)	2	2	6	6
صوديوم (Na)	3	3	1	1
الومنيوم (Al)	3	3	3	3
كالسيوم (Ca)	4	4	2	2

الروابط الكيميائية

اولا: الرابطة الأيونية :

- يحدث الارتباط الأيوني كالاتي:

1. تفقد احدى ذرات العنصر الفلزي الكترونا او اكثر : من مستوى طاقتها الخارجي لكي تصل إلى التركيب الالكترونى لاقرب غاز خامل الذي يسبق العنصر في الترتيب في الجدول الدورى . وبذلك تتحول ذرة العنصر الفلزي الى ايون موجب.

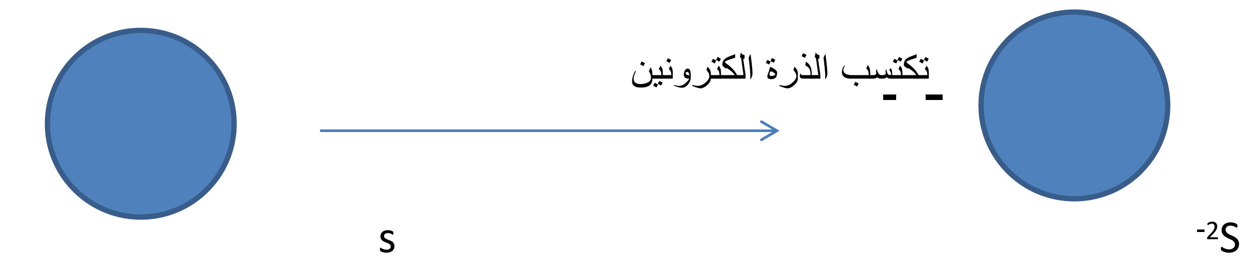


Mg $\qquad$ Mg^{2+}

ذرة متعادلة لعنصر فلزي $\qquad$ ايون موجب يحمل شحنتين موجبتين

2. تجذب احدى ذرات العنصر اللافلزي هذه الإلكترونات: ويتم اضافتها الي مستوي طاقتها الخارجي لكى تصل ايضا الى التركيب الالكتروني لاقرب غاز خامل الذي يلي العنصر في الترتيب في الجدول الدورى .

وبذلك تتحول ذرة العنصر اللافلزي الى ايون سالب.



ذرة متعادلة لعنصر لافلزي $\qquad$ ايون سالب يحمل شحنتين سالبيتين

3. يحدث تجاذب بين الأيون الموجب والأيون السالب: حيث يتم الارتباط الأيوني بينهما لتكوين جزئ المركب.

امثلة:

1- الارتباط بين ذرة لعنصر الصوديوم وذرة لعنصر الكلور لتكوين جزئ مركب كلوريد الصوديوم

- الصوديوم ^{11} : من عناصر المجموعة (1-A)

- عدده الذري : (١١) وتوزيعه الإلكتروني : (2.8.1).

اي يشتمل على الكترونين في مستوى الطاقة الاول (K) ،

وثمانية الكترونات في مستوى الطاقة الثاني (L) .

و الكترون واحد في مستوى طاقته الأخير (M) .

ولكي يصل الصوديوم إلى التركيب الالكتروني الثابت لاقرب غاز خامل وهو النيون$^{(10)}$.

فانه يفقد إلكترونا من مستوى طاقته الاخير ويصبح أيونا موجبا (Na^+)



(ايون صوديوم موجب الشحنة) ذرة صوديوم متعادلة ياخذ
التركيب الإلكتروني الثابت لاقرب غاز خامل (النيون)

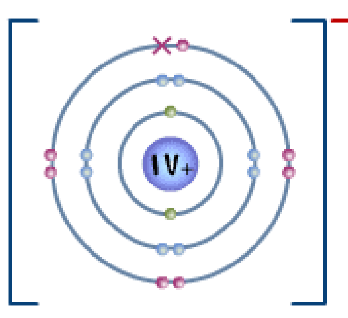
- الكلور^{١٧} : من عناصر المجموعة (7 - A).
- عدده الذري : (١٧) وتوزيعه الإلكتروني : (2.8.7)

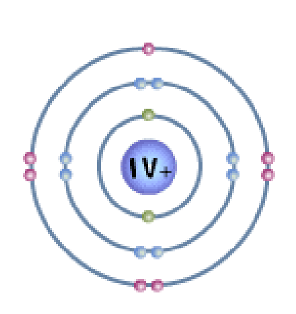
اي يشتمل على : الكترونين في مستوى الطاقة الأول (K).

وثمانية الكترونات في مستوى الطاقة الثاني (L).

وسبعة إلكترونات في مستوى الطاقة الثالث والأخير (M).

ولكي يصل الكلور الى التركيب الالكتروني الثابت لاقرب غاز خامل وهو الأرجون (١٨) فانه يكتسب الكترونا ويضيفه الى مستوى طاقته الاخير (M) ويصبح ابونا سالبا (Cl^-).



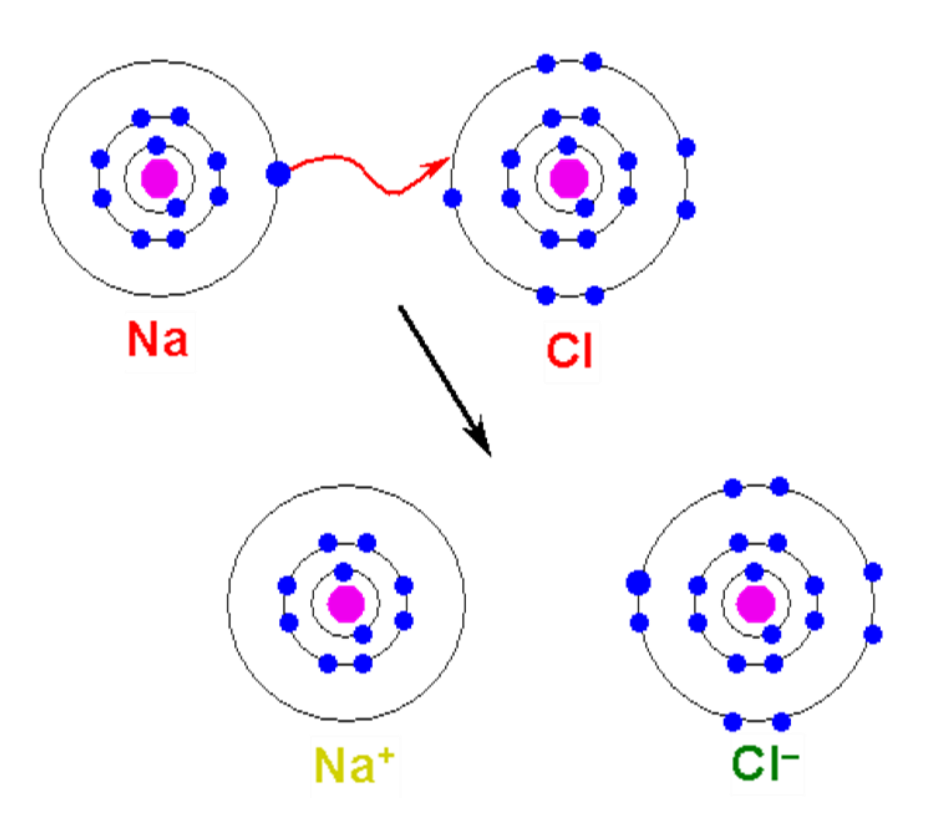


(ايون كلوريد سالب الشحنة ياخذ التركيب ياخذ التركيب الالكتروني الثابت لاقرب غاز خامل (الارجون)

ذرة كلور متعادلة

عند ارتباط ذرة الصوديوم مع ذرة الكلور :

- تفقد ذرة الصوديوم : الكترونا لتكون ايون الصوديوم الموجب.
- تكتسب ذرة الكلور : هذا الالكترون لتكمل عدد الالكترونات في مستوي طاقتها الخارجي إلى (٨) الكترونات وتصبح ايونا سالبا
- ويحدث تجاذب كهربي بين ايون الصوديوم الموجب وايون الكلوريد السالب مكونا الارتباط الايوني (كما هو موضح في هذا الشكل).



شكل يوضح كيفية ارتباط ذرة الصوديوم مع ذرة الكلور

2- ارتباط ذرة العنصر الماغنسيوم مع ذرة لعنصر الأكسجين لتكوين جزئ مركب اكسيد الماغنسيوم :

عند اتحاد ذرة ماغنسيوم من عناصر المجموعة (2-A) مع ذرة اكسجين من عناصر المجموعة (6 A) -لتكوين جزي اكسيد ماغنسيوم يحدث الاتي:

أ- تفقد ذرة الماغنسيوم الكترونين :
من مستوى طاقتها الأخير ، لتكون ايون الماغنسيوم الموجب.

Mg 2.8.2 → $Mg2.8^{2+}+2e^{-}$

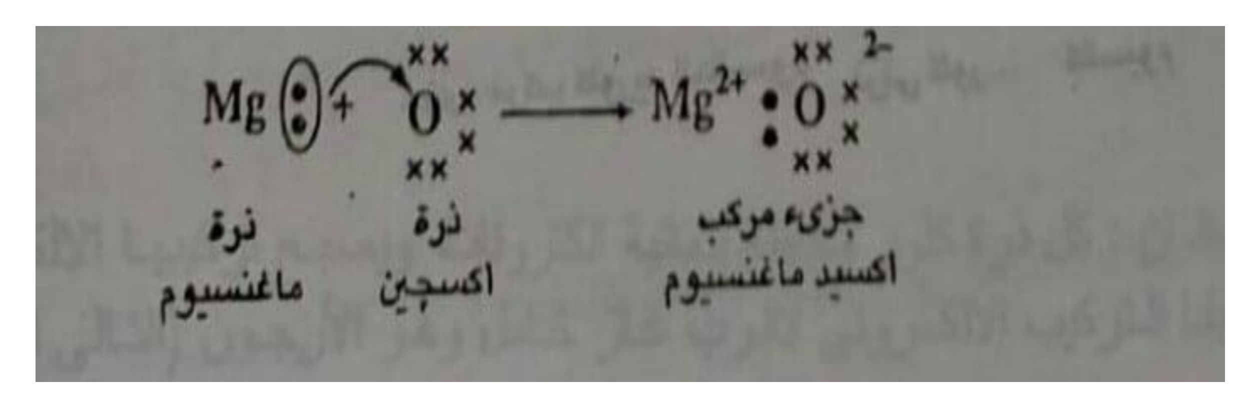
وبذلك يأخذ الماغنسيوم التركيب الالكتروني الثابت لاقرب غاز خامل وهو النيون (Ne).

ت) تكتسب ذرة الأكسجين الكترونين :
في مستوى طاقتها الأخير لتكون ايون الأكسجين السالب .

$O_{2.6} + 2e^- \rightarrow (O_{2.8})^{2-}$

وبذلك تصل للتركيب الالكتروني الثابت لاقرب غاز خامل وهو النيون (Ne) أيضاً.

ث) يحدث تجاذب كهربي بين ايون الماغنسيوم الموجب وايون الأكسجين السالب مكونا اكسيد الماغنسيوم(MgO).
ويمكن تمثيل التفاعل كالاتي:



3- ارتباط العنصر الكالسيوم مع ذرتين لعنصر الكلور لتكوين جزئ مركب كلوريد كالسيوم :
عند اتحاد عنصر الكالسيوم من عناصر المجموعة (2-A) مع عنصر الكلور من عناصر المجموعة (7-A) يحدث اتحاد لذرتي كلور مع ذرة واحدة من الكالسيوم على النحو التالي :

أ. **تفقد ذرة الكالسيوم التركيب الكترونين** : من مستوى طاقتها الخارجي لتصبح ايون الكالسيوم الموجب.

$Ca2.8.8.2 \rightarrow Ca2.8.8^{2+}$

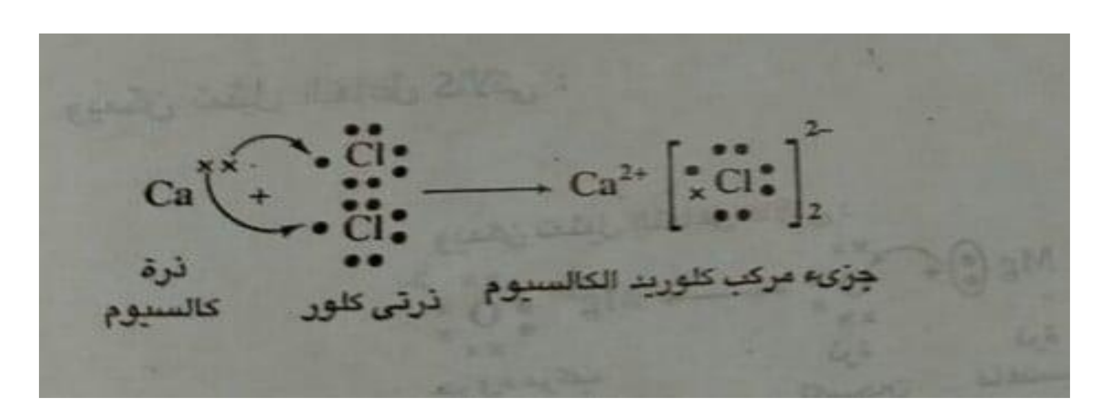
وبذلك يأخذ الكالسيوم التركيب الالكترونى لاقرب غاز خامل وهو الأرجون (Ar).

ب. تكتسب ذرتي الكلور الإلكترونين لتصبحا ايوني كلوريد سالب ويأخذ ايون الكلوريد التركيب لاقرب غاز خامل وهو الأرجون ايضا.

$2\ CL2.8.7 \rightarrow 2\ CL^-2.8.8$

ت. يحدث تجاذب كهربي بين ايون الكالسيوم الموجب وايونى الكلوريد السالب فيحدث الارتباط الأيوني ويتكون كلوريد الكالسيوم .

ويمكن تمثيل التفاعل كالاتي :



ثانيا: الرابطة التساهمية . :

- هذا النوع من الارتباط (ينشأ غالبا بين ذرات العناصر اللافلزية) حيث تشارك الذرة بالكترون أو أكثر مع الكترون او اكثر من الكترونات الذرة الأخرى مكونة رابطة او اكثر من الروابط التساهمية .
- عدد الالكترونات في مستوى الطاقة الخارجي لكل من الذرتين : يصبح مكتملا ومشابها للمستوى الخارجي لاقرب غاز خامل (الذي يلي كلا منهما في الترتيب في الجدول الدوري).
- تختلف الرابطة التساهمية عن الرابطة الأيونية في الاتى :

1. لها وجود مادي .
2. لاتفقد اى ذرة من الذرتين المرتبطتين اي الكترون من الكتروناتها فقدا تاما . بل تشارك كل منهما بالكترون او اكثر.
3. تنشأ بين ذرتين لعنصرين لافلزين (غالبا) اوذرتين لعنصر واحد لا فلزي .

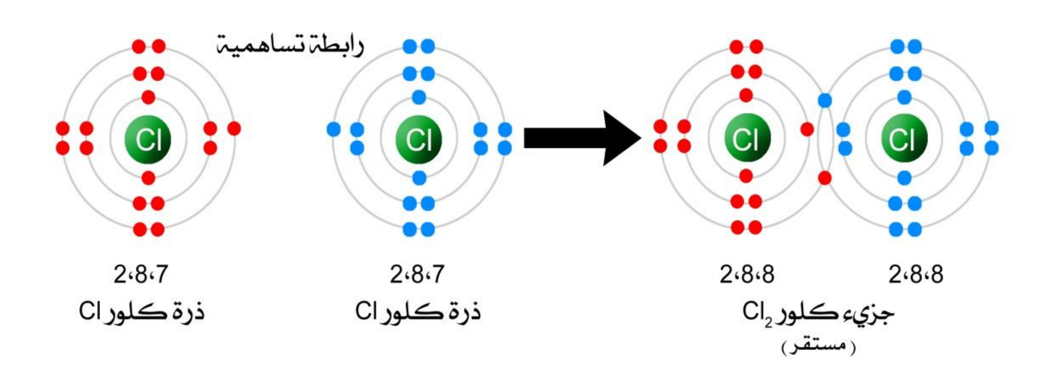
أنواع الروابط التساهمية :

أ. الرابطة التساهمية الأحادية :

ترتبط فيها الذرة مع ذرة اخرى برابطة تساهمية واحدة : عبارة عن زوج من الالكترونات تساهم فيه كل ذرة بالكترون واحد :

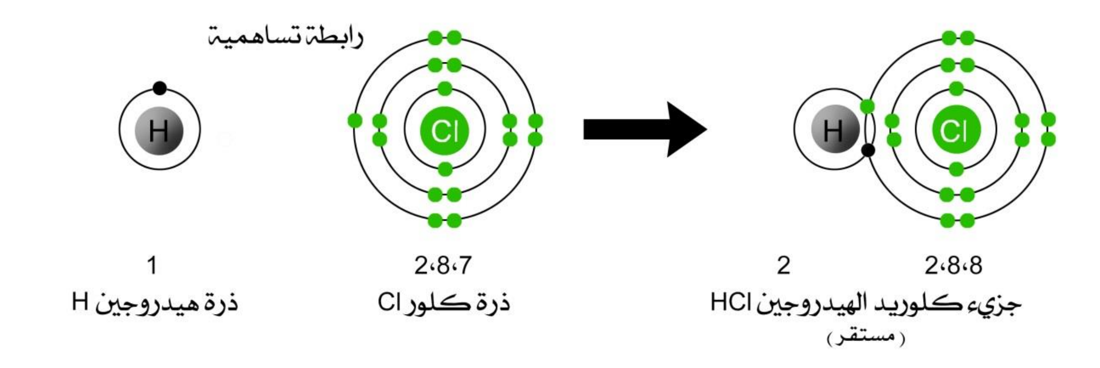
أمثلة :

1. ارتباط ذرتي كلور لتكوين جزي لعنصر الكلور :
تشارك كل ذرة من ذرتي الكلور بالكترون واحد لتكون الرابطة الأحادية بينهما .



يلاحظ أن : كل ذرة كلور محاطة بثمانية الكترونات ويصبح تركيبها الالكتروني مطابقا للتركيب الالكترونى لاقرب غاز خامل وهو الأرجون (التالى لعنصر الكلور في الجدول الدوري). ويمكن تمثيل الرابطة الاحادية بين ذرتين بخط (Cl-Cl).

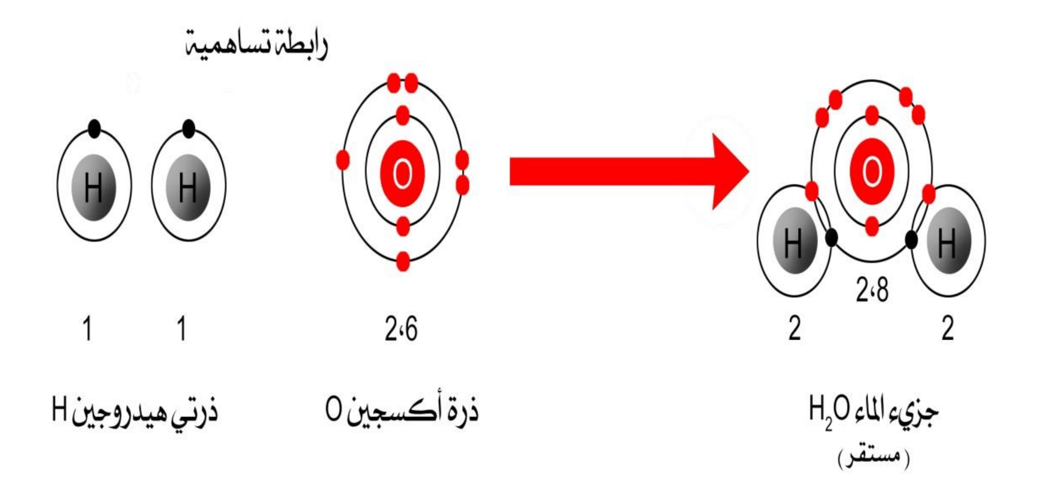
2. **ارتباط ذرة هيدروجين مع ذرة كلور لتكوين جزى كلوريدالهيدروجين:**
يحدث الارتباط بزوج من الالكترونات تشارك فيه كل ذرة بالكترون وتتكون رابطة تساهمية احادية.



يلاحظ أن : ذرة الهيدروجين اصبحت محاطة بالكترونين وبذلك تصل التركيب الالكترونى لاقرب غاز خامل وهو الهيليوم ، كما تحاط ذرة الكلور بثمانية الكترونات وبذلك تصل للتركيب الالكتروني لاقرب غاز خامل وهو الارجون .

- **ارتباط ذرة عنصر برابطتين تساهميتين أحاديتين :**

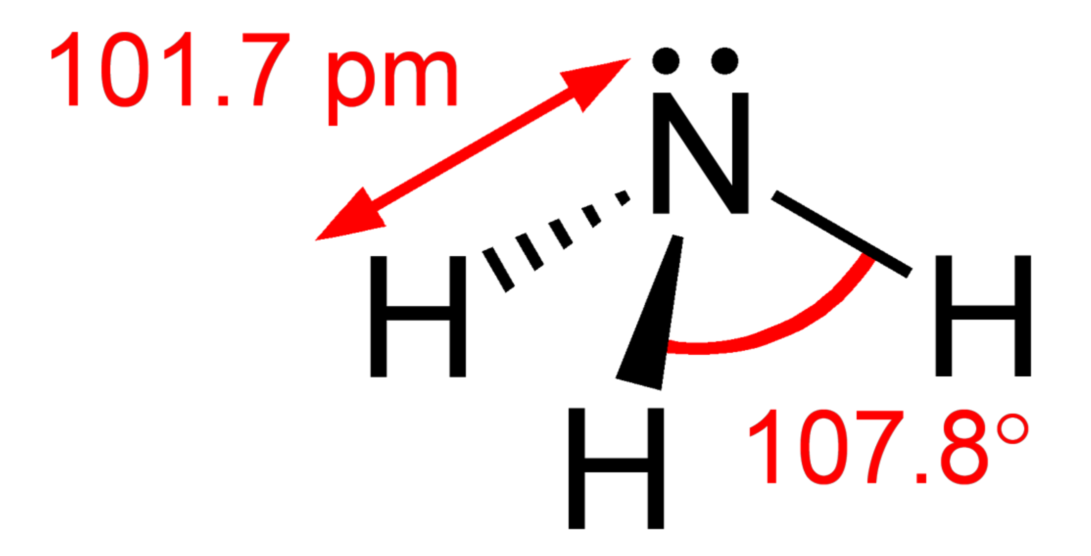
مثال : تكوين جزي الماء : وفيه تكون ذرة الأكسجين رابطتين تساهميتين أحاديتين مع ذرتي هيدروجين. وبذلك تكون ذرة الأكسجين ثنائية التكافؤ.

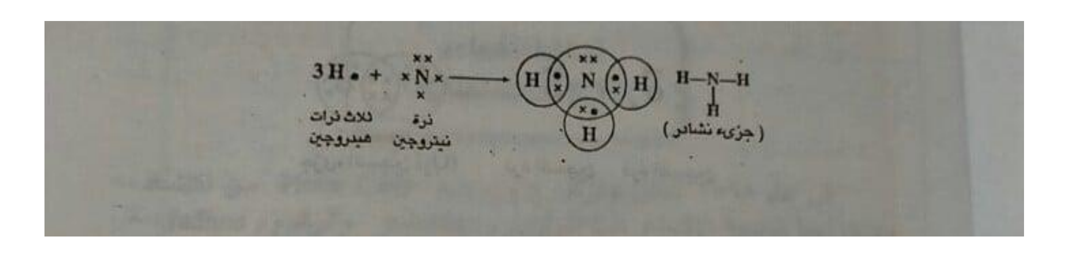


- **ارتباط ذرة عنصر بثلاث روابط تساهمية احادية مع ثلاث ذرات اخرى (لعنصر آخر):**

مثال : تكوين جزي النشادر: وفيه تكون ذرة النيتروجين ثلاثة روابط تساهمية مع ثلاثة ذرات هيدروجين .

وبذلك تكون ذرة النتروجين في النشادر ثلاثية التكافؤ كالاتي:





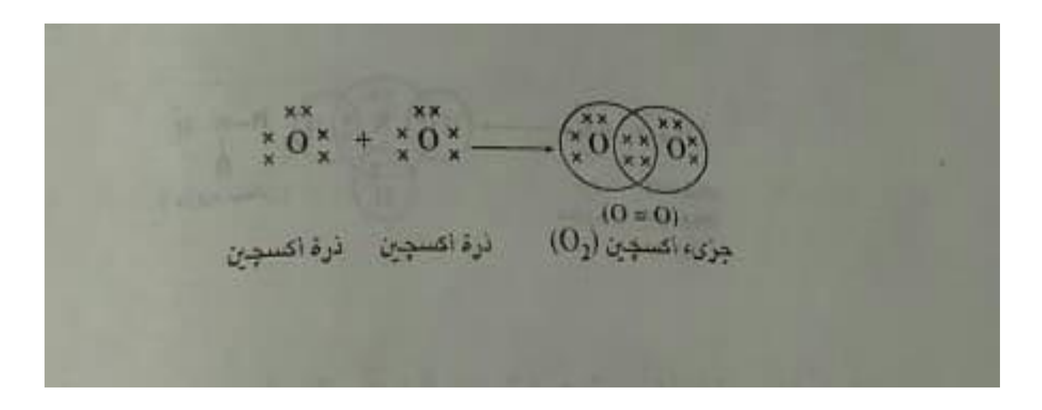
- **ارتباط ذرة عنصر بأربعة روابط تساهمية احادية مع اربع ذرات اخرى لعنصر اخر:**

مثال : تكوين جزئ الميثان : وفيه تكون ذرة الكربون اربعة روابط تساهمية مع اربعة ذرات هيدروجين . وبذلك تكون ذرة الكربون في الميثان رباعية التكافؤ.

الرابطة التساهمية الثانية "المذدوجة :

وفيها تشارك كل ذرة من الذرتين بالكترونين ، وبذلك تتكون رابطة تساهمية ثنائية (مزدوجة) بين الذرتين ويرمز لها بالرمز (=).

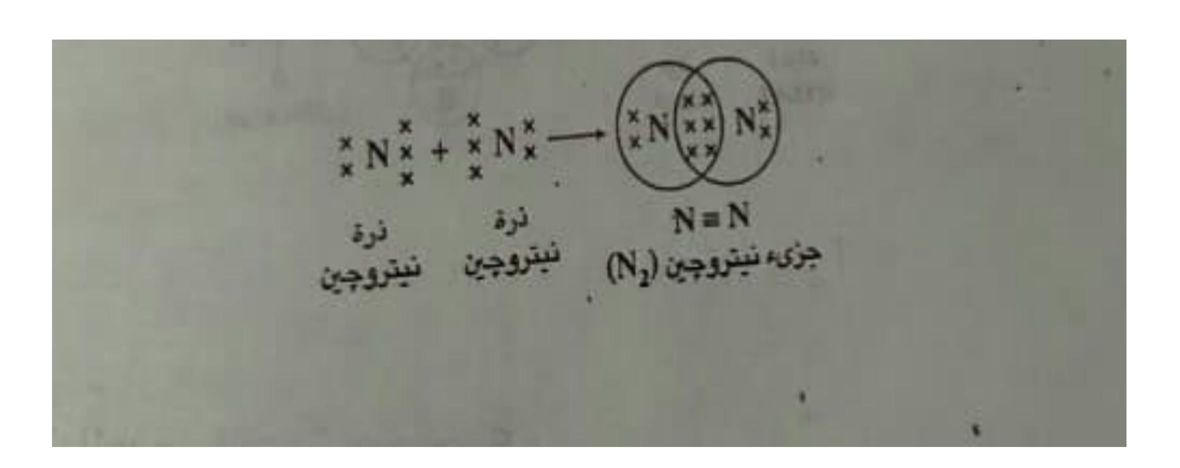
مثال : تكوين جزين الأكسجين :

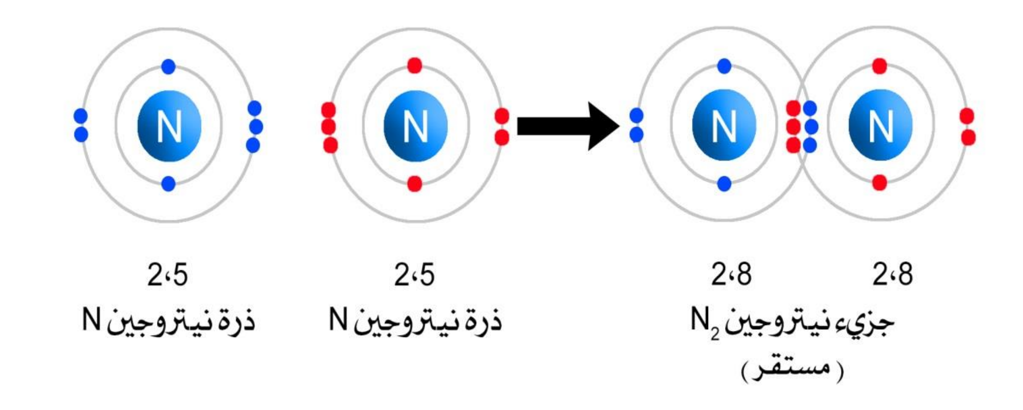


الرابطة التساهمية الثلاثية :

وفيها تشارك كل ذرة من الذرتين بثلاثة الكترونات ، وبذلك تكون ثلاث روابط أحادية تساهمية بين الذرتين ويرمز لها بالرمز (≡) وتسمى هذه الرابطة بالرابطة التساهمية الثلاثية .

مثال : تكوين جزين النيتروجين :





النشاط الإشعاعي

RADIOACTIVITY

في عام ١٨٩٨، تمكن بييركوري و زوجته Pierre Curie من اكتشف مادتين لهما خاصية الاشعاع هما البولونيوم polonium والراديوم radium .

ولقد ادت تجاربهما الى فصل هذين العنصرين في حالة نقية تقريبا واعتبرت هذه التجارب نواة لعلم جديد يعرف حاليا بالنشاط الاشعاعي وتتلخ خواص الأشعة المنبعثة من عينة للراديوم فيما يلى :

1. **تؤثر في الغازات فتجعلها موصلة للتيار الكهربائي .**

2. تؤثر على بعض المواد مثل كبريتيد الزنك وتنجستات الكالسيوم وتسبب اضائتها .
3. تؤثر على اللوحة الفوتوغرافية مثل الضوء المادي .
4. تنفذ خلال طبقات المادة التي لا يتمكن الضوء العادي من اختراقها .
5. تنتج حرارة في المادة التي تمتص الاشعاع .
6. تنتج غاز الهليوم في الأنبوبة التي تحتوي على المادة المشعة .
7. تتج غاز الرادون في الأنبوبة التي تحتوي على المادة المشعة - ولهذا الغاز القدرة على الاشعاع باركا في النهاية مادة شبيهة بالرصاص .
8. تقتل الكائنات الحية عندما تكون شدة الإشعاع قوية .

ويعتبر عنصر اليورانيوم من العناصر التي لها قدرة على انبعاث اشاع يحدث الظواهر السابقة ، وكذلك أملاح اليورانيوم المختلفة .

والنشاط الاشعاعي لا يتوقف على درجة الحرارة أو مصدر المادة وطريقة الحصول عليها ، ويعرف انبعاث الاشعاع من هذا النوع باسم ظاهرة النشاط الاشعاعي . وقد تم اكتشاف اكثر من أربعين عنصرا وكلها سواء في الحالة النقية او في صورة مركبات تشع اشعاعا مميزا بطريقة ذاتية دون ای تأثير من مؤثر خارجي واثناء دراسة قوة نفاذ penetrating power انواع الاشعاع المنبثة من العناصر ذات النشاط الاشعاعي الطبيعي توصيل وذر فورد في عام ١٨٩٩ Rutherford الى تقسيم انواع الاشعاع الى قسمين نطلق عليهما أشعة الفا Rutherford alpha الى تقسيم انواع الاشعاع الى قسمين نطلق عليهما شعة الفا alpha واشعة بيتا • Beta rays

وبعد ذلك اضافة بيركيورى P.CURE أن بعض الأشعة المنبعثة لا تنحرف تحت تأثير مجال مغناطيسي وثبت بعد ذلك أن لهذه الاشعة (التي اشاراليها بيركيورى) قوة نفاذ كبيرة جدا ومميت بأشعة جاما ، ويمكن القول بطريق تقريبية انها ذات قوة نفاذ تساوى من ١٠ الى ١٠٠ مرة قدر قوة نفاذ اشعة بيتا التي تساوى ١٠٠ مرة قدر قوة نفاذ اشعة الفا .

ويمكن تمييز انواع الاشعاع الثلاثة المذكورة بطريقة سهلة وذلك بملاحظة ما يطرا عليها من تغيير تحت تأثير مجال مغناطيسي : لا تتأثر اشعة جاما وتنحرف الشيعة بيتا في اتجاه يدل على انها تحمل شحنة سالبة) بينما تتمرن اشعة الفا في اتجاه مضاد لاتجاه الشيعة بيتا يدل على شحنتها الموجبة .

وللأشعة الثلاثة القدرة على احداث تأين في الهواء بدرجات مختلفة ، ومن هذه الوجهة يعتبر اشعة الفا اكثرها تأثيرا اذ تبلغ قوتها حوالى ١٠٠ مرة قدر اشعة جاما في أحداث التأين الغازي .

والجدول التالي يوضح الفروق بين اشعة الفا وبيتا وجاما .

	أشعة الفا Alpha rays	اشعة بيتا Beta rays	اشعة جامعة Gamma rays
الرمز	a	B	y

طبيعتها	نواة ذرة الهليوم	الكترونات سريعة الحركة	أشعة كهرومغناطيسية y
الشحنة الكهربائية	موجبة (+ ٢)	سالبة (-1)	متعادلة
القدرة على احداث تأين في الهواء	كبيرة	قليلة	لا تسبب تأينا بطريقة مباشرة
السرعة	ار0 من سرعة الضوء	$2*10^{10}$ سم/ثانية	٣ * ١٠ ^{10} سم/ثانية

- النشاط الاشعاعي الطبيعي: **Natural Radioactivity**

تشع العناصر ذات النشاط الإشعاعي الطبيعي ثلاثة أنواع من الأشعة لو الجسيمات وهي اشعة الفا وبيتا وجاما وتكون النظائر المشعة الطبيعية ذات شحنات نووية مرتفعة كما ان رقم الكتلة فيها كبير ، وتقع معظم العناصر ذات النشاط الاشعاعي في المنطقة ذات الرقم الذري من (٨١ إلى ٩٢)

ويعتبر النشاط الاشعاعي ناتجا من الانحلال الطبيعي للذرات ذات النوايا غير الثابتة ، ولا يتوقف معدل انحلال عنصر ما على درجة الحرارة او الشنط او طريقة الاتحاد الكيميائي (في احدى مركباته) ويلاحظ أن وزن العنصر ذو النشاط الاشعاعي الذي يتحلل في فترة ما يتوقف فقط على الوزن الذرى الذى اخذ في بدء التجربة .

ولقد توصل رذرفورد Rutherford وسودى Soddy لنظرية الانحلال الناتج عن النشاط الاشعاعي radioactive disintegration وجاء فيها ان ذرات العناصر ذات النشاط الاشعاعي على عكس العناصر تتحلل ذاتيا ويصعب هذا الانحلال خروج اشعة الفا او بيتا وتتكون بذلك ذرات عنصر جديد في خواصه الطبيعية والكيميائية عن العنصر الأول ، وقد يكون العنصر الجديد(الثاني) غير ثابت التركيب فيشع بدوره جسيمات الفا او بيتا فيتكون عنصر ثالث وهكذا .

- التحولات النووية : **Nuclear Transmutations**

في عام ١٩١٩ قلم رزرفورد بأول محاولة ناجحة لتحويل نواة عنصر الى نواة عنصر أخر وتتلخص العملية التي أجراها في إمرار اشعة الفا السريعة في غاز الأزوت فنتج عن ذلك بروتونات تشأ عن تصادم جسيمات الفا بنواة الازوت وذلك تبعا لتفاعل توضحه المعادلة التالية :

$$ {}^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H $$

وقام رذر فورد و شادويك (١٩٢١- ١٩٢٢) بتجارب مماثلة تشير الى ان جميع العناصر التي تقع بين البورين والبوتاسيوم ماعدا الكربون والأكسجين تظهر فيها ظاهرة التحول النووي .

الطـــاقة

هي القدرة على أداء شغل ويوجد نوعان من الطاقة ، طاقة حركية وطاعة كامنة . فالطاقة الحركية هي طاقة الحركة مثل طاعة قنبلة المدفع المنطلقة او الرياح القوية او المياه المتساقطة او الجارية. أما الطاقة الكامنة فهي الطاقة المختزنة او طاقة الوضع فلديناميت له طاقة كامنة وعندما ينفجر تصبح طاقة حركية ، والصخرة المستقرة على قمة جبل لها طاقة كامنه وعندما تسقط من حافة الجبل تصبح طاقتها حركية ، وليس معنى هذا أن الطاقة الكامنة تتحول الى طاقة حركية فقط بل قد تتحول الطاقة الحركية إلى طاقة كامنة .

- **تحول الطاقة :**

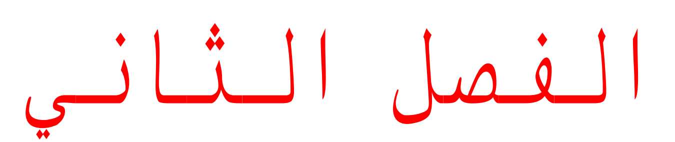
الطاقة لا تفنى ولا تستحدث طبقا لقانون عدم فناء الطاقة الا انه يمكن أن تتحول من نوع الى أخر فمثلا الطاقة الكامنة امام خزان اسوان تتحول الى طاقة حركية وعند مرور الماء خلال التوربينات تنتاج الكهرباء وبذلك تتحول الطاقة الحركية الى طاقة كهربائية فاذا استخدمت في الأضاءة تكون طاقة ضوئية واذا استخدمت للتسخين تصبح طاقة حرارية او تصبح طاقة ميكانيكية اذا استخدمت هذه الطاقة الكهربائية لإدارة الآلات .

- **الطاقة الذرية :**

ليست كل ذرة مهيأة لتوليد الطاقة والذرات التي تمدنا بالطاقة تسمى باسم الوقود الذرى " مثل ذرات اليورانيوم فاذا اطلق نيوترون على نواة ذرة اليورانيوم يؤدي ذلك إلى تفجير النواة وتحويل جزء من الذرة الى طاقة وبإطلاق نيوترونات جديدة تقتحم بدورها ما يجاورها من نوايا اليورانيوم فتحدث بها تفجيرا مماثلا .وهكذا يتسلسل التفجير ويتتابع حتى تصل نسبة النيوترونات حدا معينا يعقبه انفجار عام في كمية معينة من اليورانيوم - ويتم كل ذلك في جزء ضئيل من الثانية .

وهكذا التفجير الذري له قدرة تدميرية في هذه القنبلة شديدة الفتك وهذه الشدة ليست لقدرتها على القضاء على كل ما يوجد في دائرة قطرها عشرة كيلومترات . ولكن شدتها وقوتها فيما يعقب التفجير من اشعاعات لها قدرة كبيرة على النفاذ، بالإضافة الى مخلفات التفجير الذرى المشعة واثارها الخطيرة على الانسان والحيوان النبات . فمن لم يمت من التدمير قد يموت من اثارة او يعيش مريضا مدة قد تطول الى عدة أسابيع ، وعادة يموت جميع سكان دائرة قطرها ثلاثة كيلومترات وتقل نسبة الوفيات تدريجيا ببعد المسافة بعد ذلك .

هذا ويصحب التفجير وهج له قدرة ضوئية مائة ضعف قدرة اضاءة الشمس ويصيب هذا الوهج بالعمى الدائم لمن يراه على بعد يقل عن خمسة عشر كيلو مترا من الانفجار ، ويصاب الابعد عن هذه المسافة بالعمى المؤقت ، كما تتكون كره من نار قطرها نصف كيلومتر تحول كل ما حولها الى رماد ويمتد تأثيرها الحارق مسافة اربعة كيلومترات .


الفصل الثاني

قوانين الغازات

Laws of Gases

الـفصل الـثـانـي

قـوانـين الـغازات

طرق دراسة الـغازات الـطريقـة الأولى : الـطريقـة الـتجريـبية Experimental Method

سلوك الـغازات تحت الـظروف الـعاديـة The Behaviour of Gases Under Ordinary Conditions

الـغاز المـثـالي(Ideal Gas) والـغاز الحقيـقـي (Real Gas)

هناك تعريفان هامان للغاز هما الغاز المثالي والغاز الحقيقي

الغاز المثالي (Ideal Gas):

الغاز المثالي نموذج افتراضي للغاز (لا يتواجد حقيقة في الطبيعة) يتبع مجموعة من القوانين عند كل الظروف من الضغط ودرجة الحرارة. ولقد افترض فيه **أن حجم جزيئاته وقوى التجاذب بينها كميات مهملة**.

الغاز الحقيـقي (Real Gas): هو الغاز الموجود فعلاً في الواقع (في الطبيعة)، ويتبع قوانين الغاز المثالي **عند الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية فقط**، لكنه يبدأ في الحيود عن تلك القوانين عند

الضغوط المرتفعة ودرجات الحرارة المنخفضة.

قوانين الغازات
The Gas Law

تعتبر قوانين الغازات خلاصات مفيدة جداً لنتائج عدد لا يحصى من التجارب التي أجريت خلال قرون عديدة على الخواص الفيزيائية للغازات. ولقد لعبت هذه القوانين دوراً بارزاً في تطور أفكار عديدة في الكيمياء.

يمكن شرح العلاقة الرياضية بين ضغط الغاز ودرجة حرارته وحجمه ، بقوانين رياضية مبسطة عديدة، **مبنية على تجارب تعتمد على الخواص المرئية للغازات**. ولكن فيما بعد وفي نفس هذا الفصل سنجد أن لهذه القوانين أساساً يتفق مع الخواص المجهرية والجزيئية للغازات.

أول القياسات المعول عليها لخواص الغازات عملت بواسطة العالم الأيرلندي روبرت بويل (Anglo-Irish Scientist Robert Boyle) في القرن السابع عشر الميلادي.وبعد أكثر من قرن لا حق، اهتم عالمان فرنسيان هما تشارلز وغاي لوساك (Jacques Charles and Joseph-Louis Gay-Lussac) بالغازات المستخدمة في رياضة المنطاد (Ballooning).ولتحسين أداءها ، قاسا كيف تؤثر الحرارة في ضغط الغاز وحجمه وكثافته، وأثناء ذلك اكتشفا قوانين غازات إضافية.

ولقد وجد أن **جميع الغازات في درجات الحرارة العالية وعند الضغوط المنخفضة** تخضع لثلاثة قوانين بسيطة. وتربط هذه القوانين العلاقة بين حجم الغاز (V) ودرجة الحرارة (T) والضغط (P). **ويسمى الغاز الذي يخضع لهذه القوانين بالغاز المثالي أو الغاز الكامل.** وتطبق هذه القوانين فقط على الغازات التي لا تعاني أي تغيير كيميائي نتيجة لتغير الحرارة أو الضغط. ويشذ عن هذه القاعدة غاز (NO_2) الذي يتحد كل جزيئين منه مع بعضهما ليكون N_2O_4 نتيجة لزيادة الضغوط أو خفض درجات الحرارة.

أولاً : الـعلاقـة بـين الـضغط و الحجم - قـانـون بـويـل

P-V Relationship: Boyle's Law (1662)

اعتماد حجم الـغاز على الـضغط

The Dependence of the Volume of a Gas on Pressure : Boyle's Law

تعتبر قابلية الغازات للإنضغاط (الإنضغاطية) الى حد كبير، خاصية مميزة لها. ويكون هذا السلوك مجملاً في قانون بويل (1662). ففي الجزء الأخير من القرن التاسع عشر الميلادي، أجرى العالمان الإنجليزيان (الأيرلندي روبرت بويل Irish Scientist Robert Boyle (١٦٢٧ – ١٦٩١م) وزميله روبرت هوك Robert Hook (١٦٣٥ – ١٧١٣ م) عدة تجارب باستخدام مضخة هوائية أدت في النهاية الى **اكتشاف علاقة بسيطة بين الضغط والحجم**. وكانت تلك التجارب لبويل وصديقه هوك أول التجارب لاختبار العلاقة بين الحجم والضغط للغازات.

ولقد استخدم بويل أنبوباً على شكل حرف (J) به بعض الغاز المحصور (الأشكال ١٩- ٢٣)، وقام بإضافة كمية صغيرة من الزئبق من خلال الطرف المفتوح للأنبوبة (النهاية المفتوحة للأنبوب - الطرف الأطول) لإزاحة كمية من الهواء في النهاية المغلقة (حجز كمية محدودة من الهواء) فقام الزئبق بالضغط على الغاز ليصبح حجم الغاز ذا قيمة معينة، وعندما ضاعف كمية الزئبق (أي ضاعف الضغط) قل حجم الهواء المحصور قل الى النصف.

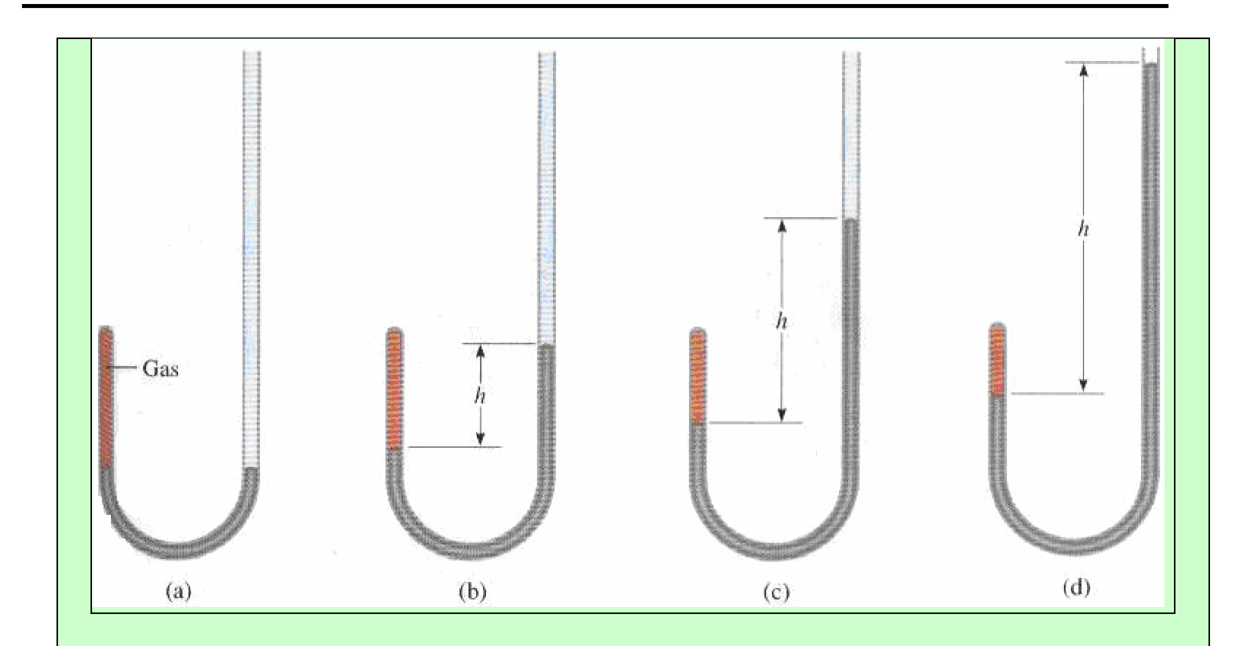
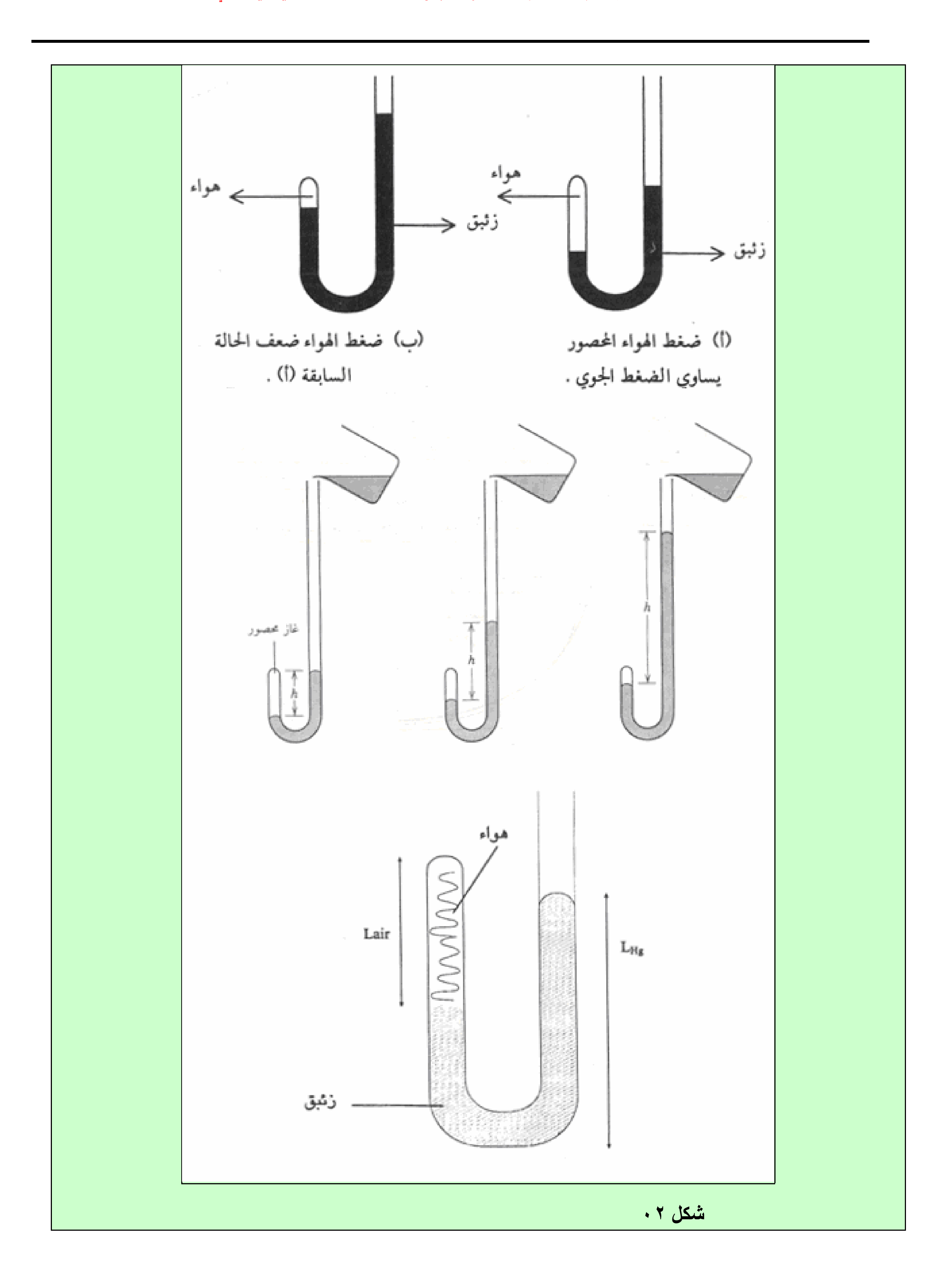


Fig. 19 : A apparatus for studying the relationship between pressure and volume of a gas.

In (a) the pressure of the gas is equal to the atmospheric pressure. The pressure exerted on the gas increases from (a) to (d) as mercury is added, and the volume of the gas decrease, as predicted by Boyle's law. The extra pressure exerted on the gas is shown by the difference in the mercury levels (h mm Hg). The temperature of the gas is kept constant.


هواء
زئبق
هواء
زئبق
(ب) ضغط الهواء ضعف الحالة
السابقة (أ) .
(أ) ضغط الهواء المحصور
يساوي الضغط الجوي .
غاز محصور
h
h
h
هواء
Lair
LHg
زئبق

شكل ٠٢

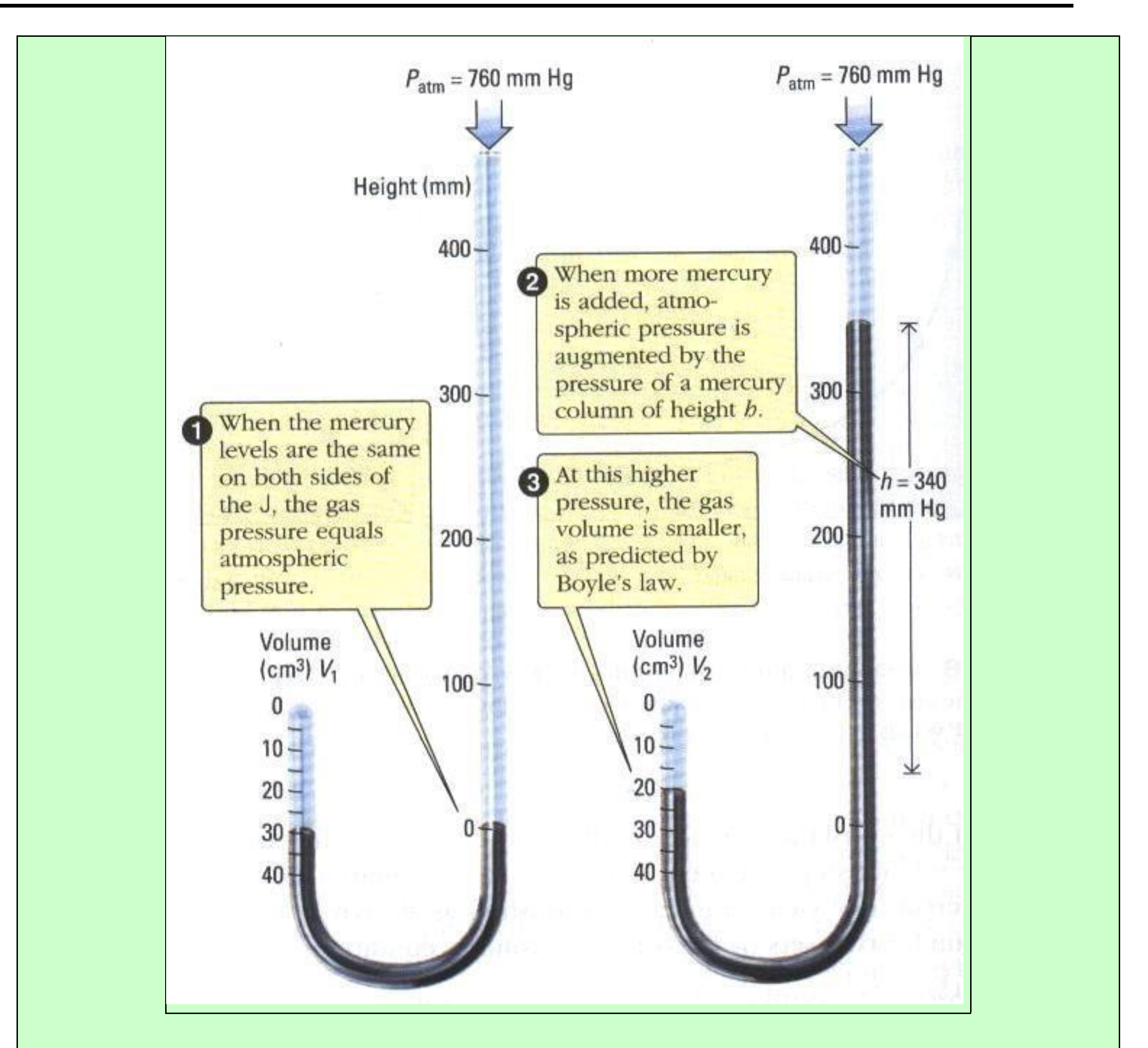


Fig. 21 : Boyle's law. Boyle's experiment showing the compressibility of gases

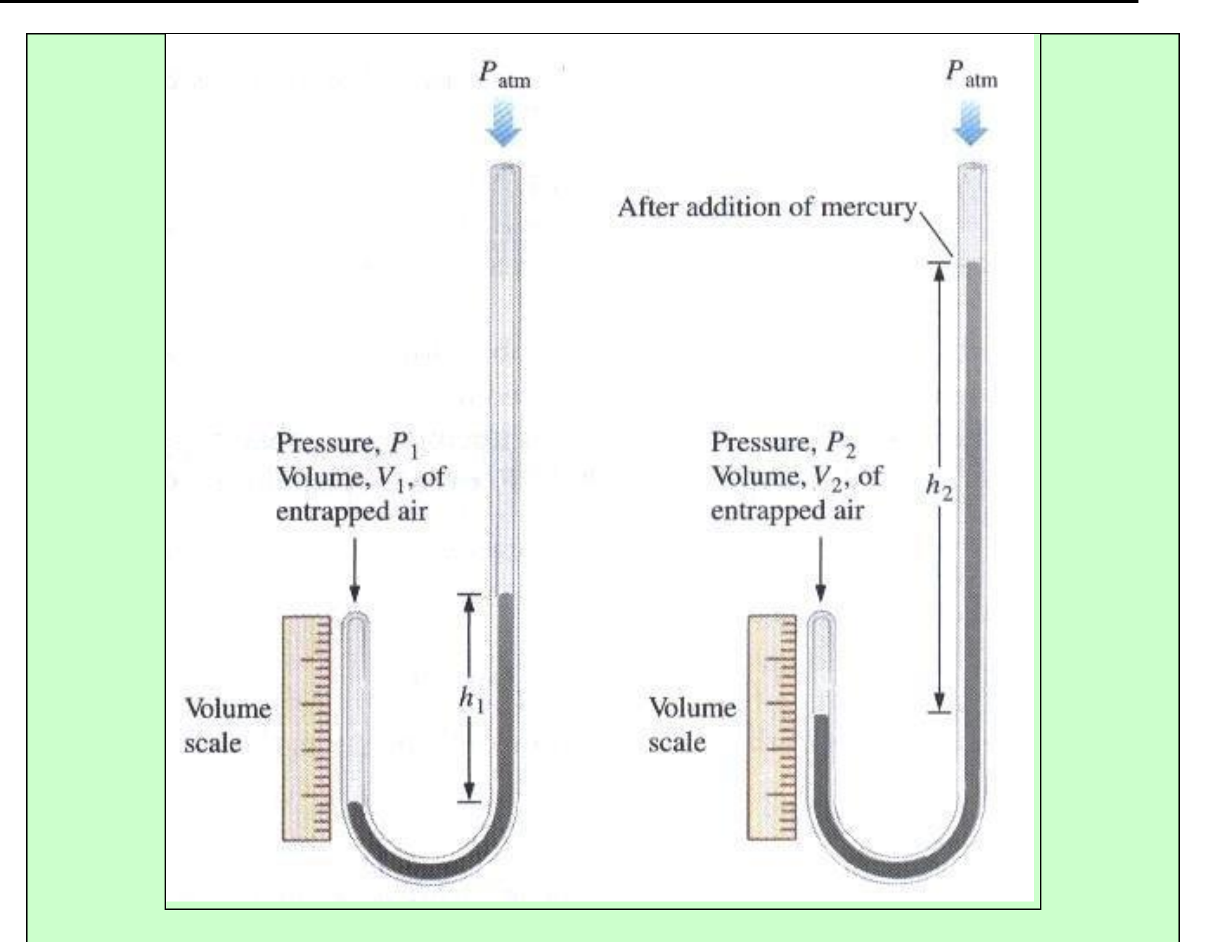


Fig. 22 : A representation of Boyle's experiment. A sample of air is trapped in a tube in such a way that the pressure on the air can be changed and the volume of the air measured. Patm is the atmospheric pressure, measured with a barometer . $P_1 = h_1 + P_{atm}$

ويظهر الشكل (٩١ أ) بأن الضغط الذي يتكون من وجود الغاز يساوي الضغط الجوي، أما الشكل (٩١ ب، ٩١ج ، ٩١ د) فيظهر الزيادة في الضغط بسبب إضافة الزئبق وعدم تساوي المستويين الأمر الذي ينتج عنهما نقصان في حجم الغاز. وعلى العكس من ذلك تماماً نجد أنه إذا نقص الزئبق فإن حجم الغاز يزيد.

وقد تمكن بويل من قياس حجم الهواء المحجوز المقابل لإضافة كميات مختلفة من الزئبق من خلال الطرف المفتوح.

ومن الناحية الوصفية يتضح مباشرة أنه عندما يزداد الضغط المسلط على الهواء ينقص حجمه. وتشجع مثل هذه النتائج المرء على البحث فيما إذا كانت هناك علاقة كمية بسيطة بين الضغط P والحجم Vومن الجدول (٠١) يمكن ملاحظة أن **ضغط الغاز يتناسب عكسياً مع حجمه** فإذا ضوعف

الضغط، فإن الحجم يصبح نصف ما كان عليه.

ومما سبق فإنه يتبين أن **حجم الهواء يتناسب عكسياً مع الضغط الواقع عليه**، ولقد أوضحت التجارب العديدة اللاحقة أن **هذه العلاقة تتطلب أن تظل درجة الحرارة ثابتة،** كما اتضح أن كثيراً من الغازات – بالإضافة الى الهواء – تتبع بدقة هذا السلوك.

جدول ٠١ : العلاقة بين الضغط والحجم "قانون بويل"

PV (mmHg. L)	V(L)	P(mm. Hg)
(L) الحجم x (mm Hg) الضغط	V (L) الحجم	P (mmHg) الضغط الجوي
1.09×10^3 1.5		724
1.16×10^3 1.33		869
1.16×10^3 1.22		951
1.2×10^3 0.94		1230
1.2×10^3 0.61		1893
1.1×10^3 0.51		2250

ويبين الشكلان (٣٢، ٤٢) عينة من غاز محبوسة في اسطوانة لها مكبس متحرك. وعندمايزداد الوزن المؤثر على المكبس الى الضعف، فإن الضغط الواقع على الغاز، يصبح الضعف، وينكمش حجم الغاز الى نصف حجمه الأصلي.

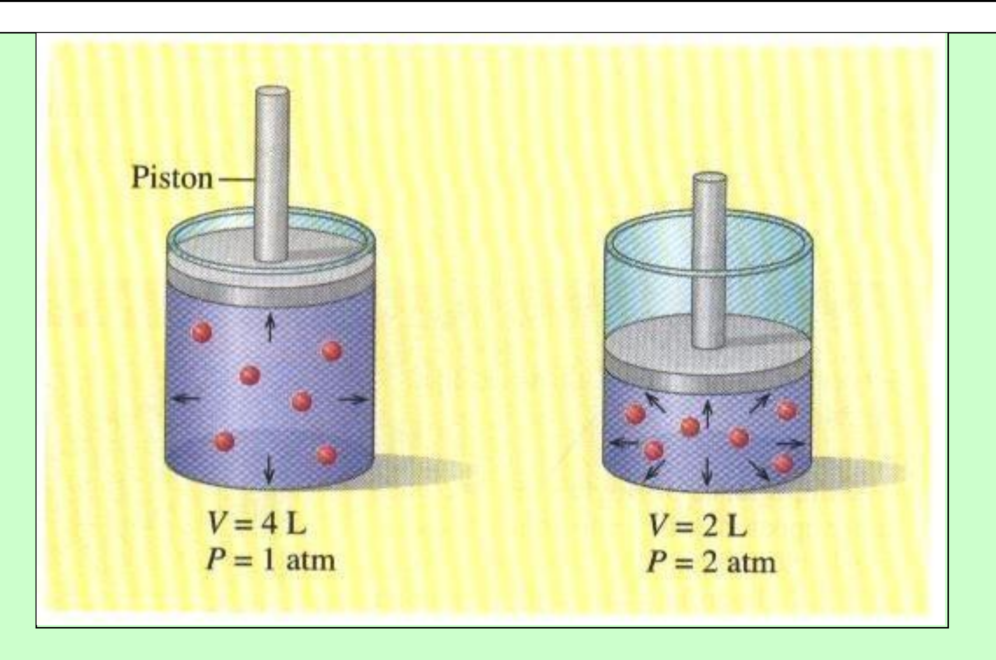


Fig. 23 : Boyle's law: As volume decreases, gas molecules become more crowded, which causes the pressure to increase. Pressure and volume are inversely related

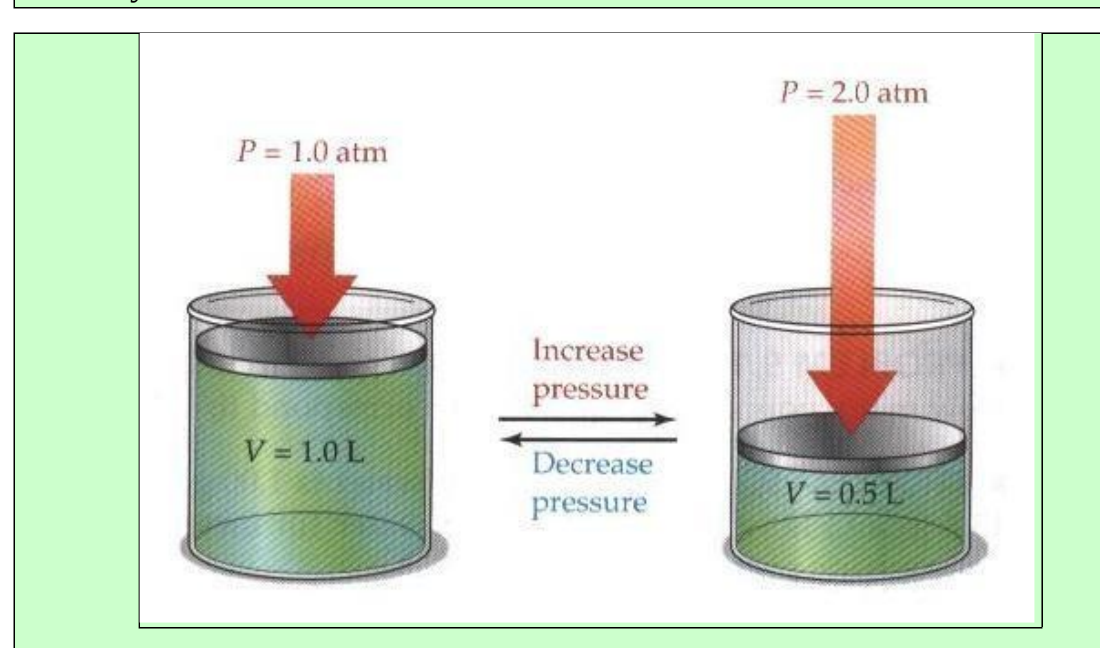


Fig. 24 : Boyle's law.
At constant n and T, the volume of an ideal gas decreases proportionately as its pressure increases. If the pressure is doubled, the volume is halved. If the pressure is halved, the volume is doubled.

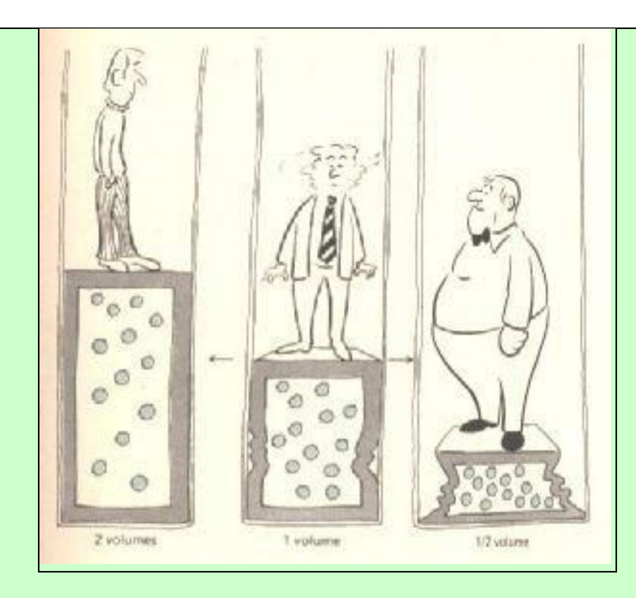


Fig. 25 : A demonstration of Boyle's Law. Temperature is constant.

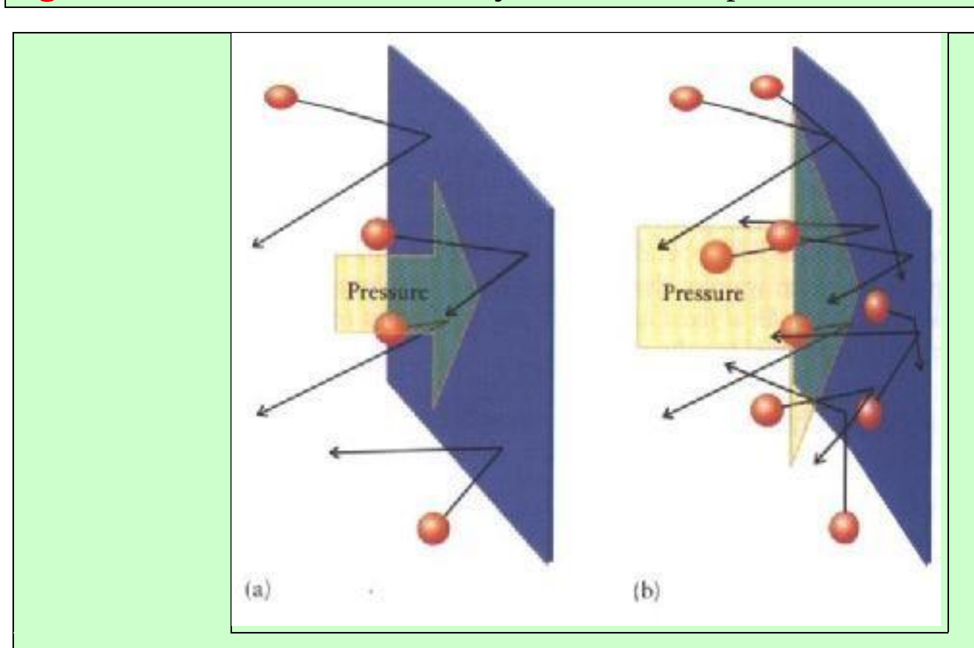
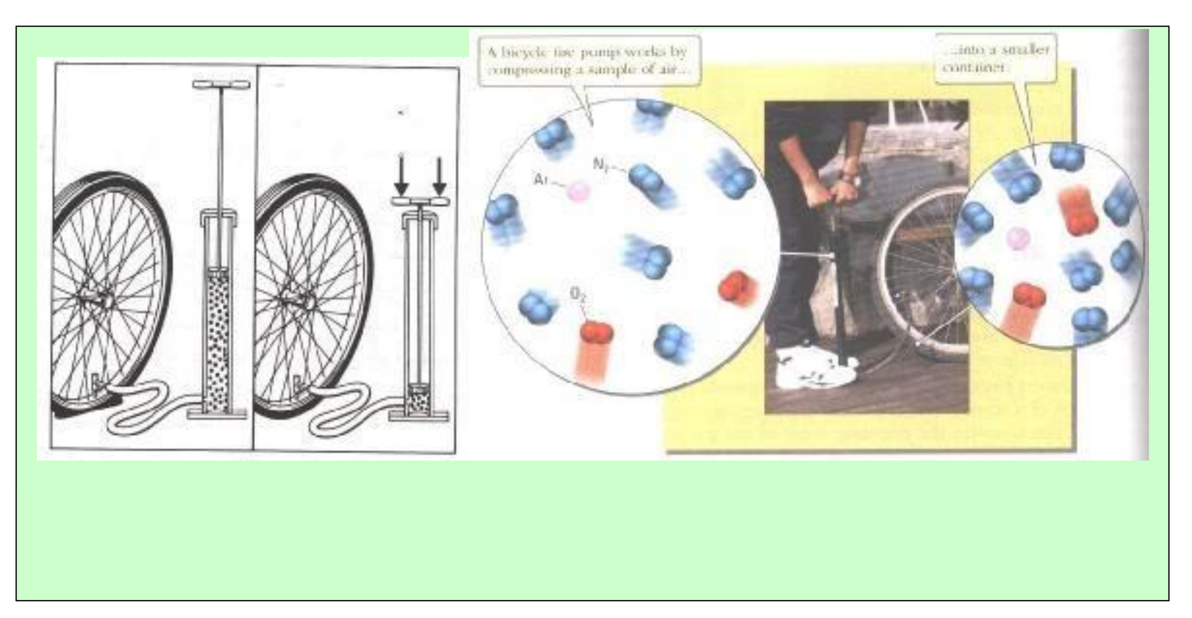


Fig. 26 :

a) As we have seen, the pressure of a gas arises from the impacts of its molecules on the walls of the container.

b) When the volume of a sample is decreased, there are more molecules in a given volume, so there are more collisions with the walls. Because the total impact on the walls is now greater, so is the pressure. In other words, decreasing the volume occupied by a gas without changing its temperature increases its pressure.

وأي شخص استعمل منفاخ درجات هوائية على دراية بهذه العلاقة العكسية بين ضغط وحجم الغاز. فعندما يدفع المكبس بقوة الى أسفل، ينضغط الغاز الى حجم أصغر بينما يرتفع ضغطه (شكل ٧٢) وإذا سمحنا للغاز المضغوط بالإنطلاق نستطيع استعماله مثلاً في نفخ إطار.



ومن هذه العلاقة العكسية بن الحجم والضغط للغاز يمكن أن تصاغ رياضياً كما يلي :

$$V \ \alpha \ \frac{1}{P}$$

$$V = K\left(\frac{1}{P}\right)$$

$$PV = K$$

أي أن حاصل ضرب ضغط الغاز في حجمه (PV) هو كمية ثابتة (K) **وأن قيمة الثابت تعتمد على درجة الحرارة (T) وكتلة الغاز(كميته n) وكذلك على طبيعة الغاز (نوعه).**

والعلاقة (PV = K) تتحقق فقط عند ثبوت درجة الحرارة وكمية الغاز، ولكنها ستتغير إذا تغير أحدهما أو كلاهما، مما يدل على أن قيمة (K) تحتوي فيما تحتوي عليه على قيمة الكمية (n) وعلى قيمة درجة الحرارة (T)، وإلا لما تغيرت بتغيرهما أو بتغير أحدهما.

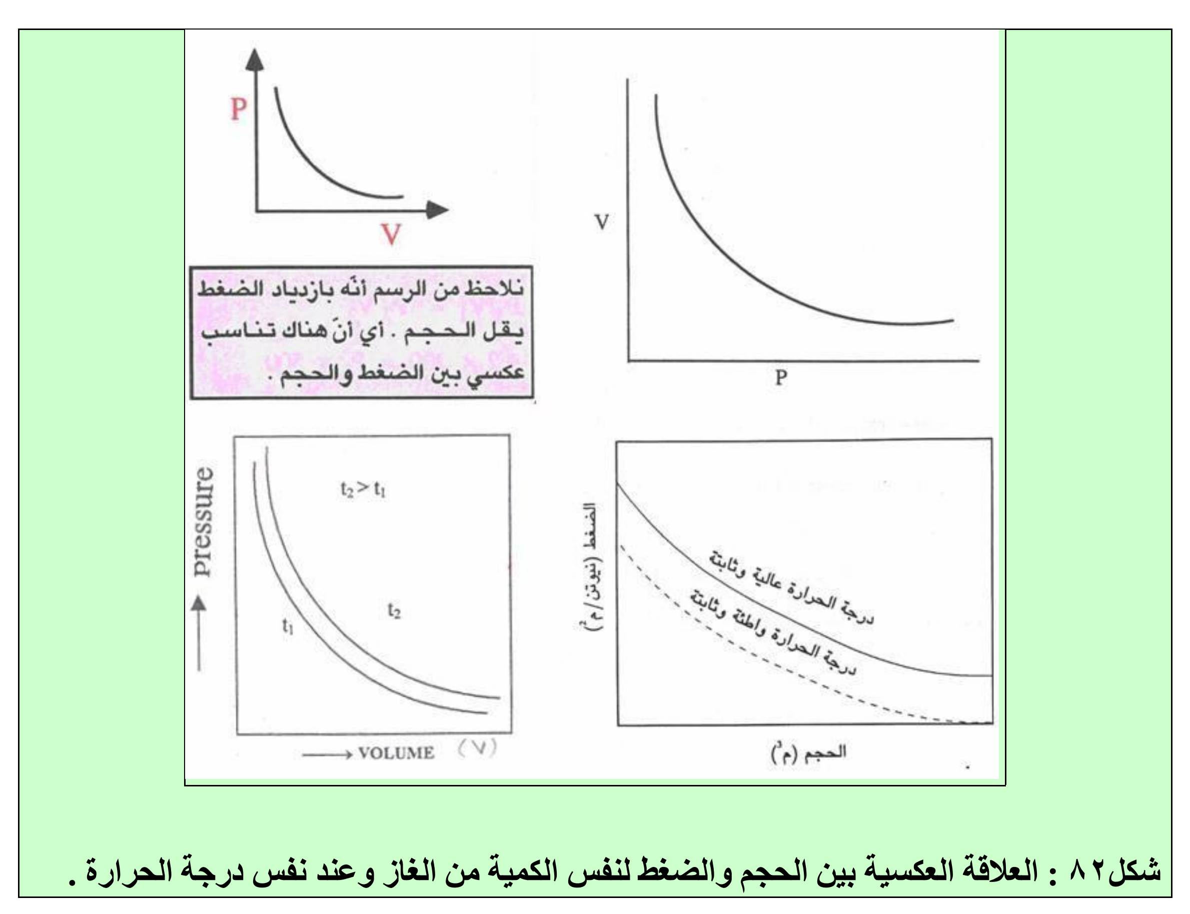
وما دام ضغط الغاز منخفضاً (أقل من أو مساوياً لـ ١٠ ضغط جوي 10 atm) ودرجة حرارته مرتفعة (أكثر من أو تساوي 200 °K) فإن PV يبقى ثابتاً.

وتسمى العملية التي تكون فيها درجة الحرارة ثابتة "العملية ذات درجة الحرارة الثابتة أو العملية الأيسوثيرمية " Isothermal Process.

ولهذا وضع بويل عام ٢٦٦١م قانونه الشهير للعلاقة بين الضغط والحجم لغاز والذي ينص على :

"عند درجة حرارة ثابتة، يتناسب حجم كمية معينة من غاز تناسباً عكسياً مع ضغطه "

وتعرض عادة نتائج الضغط والحجم عند ثبوت درجة الحرارة ، كالتي حصل عليها بويل، عند إثبات قانونه، بيانياً برسم العلاقة بين الضغط مقابل الحجم. ويعتبر المنحنى المخروطي الزائد الناتج عند درجة حرارة ثابتة مثالاً لأيسوثيرم.



شكل٨٢ : العلاقة العكسية بين الحجم والضغط لنفس الكمية من الغاز وعند نفس درجة الحرارة .

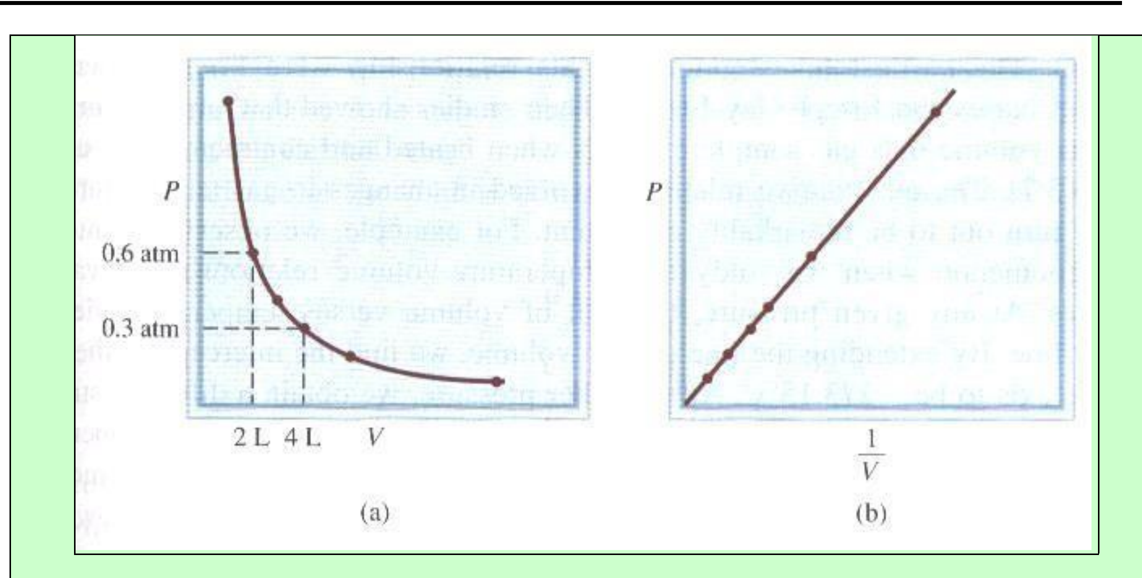


Fig. 29 : Graphs showing variation of the volume of a gas with the pressure exerted on the gas, at constant temperature. (a) P versus V. Note that the volume of the gas doubles as the pressure is halved. (b) P versus 1/V

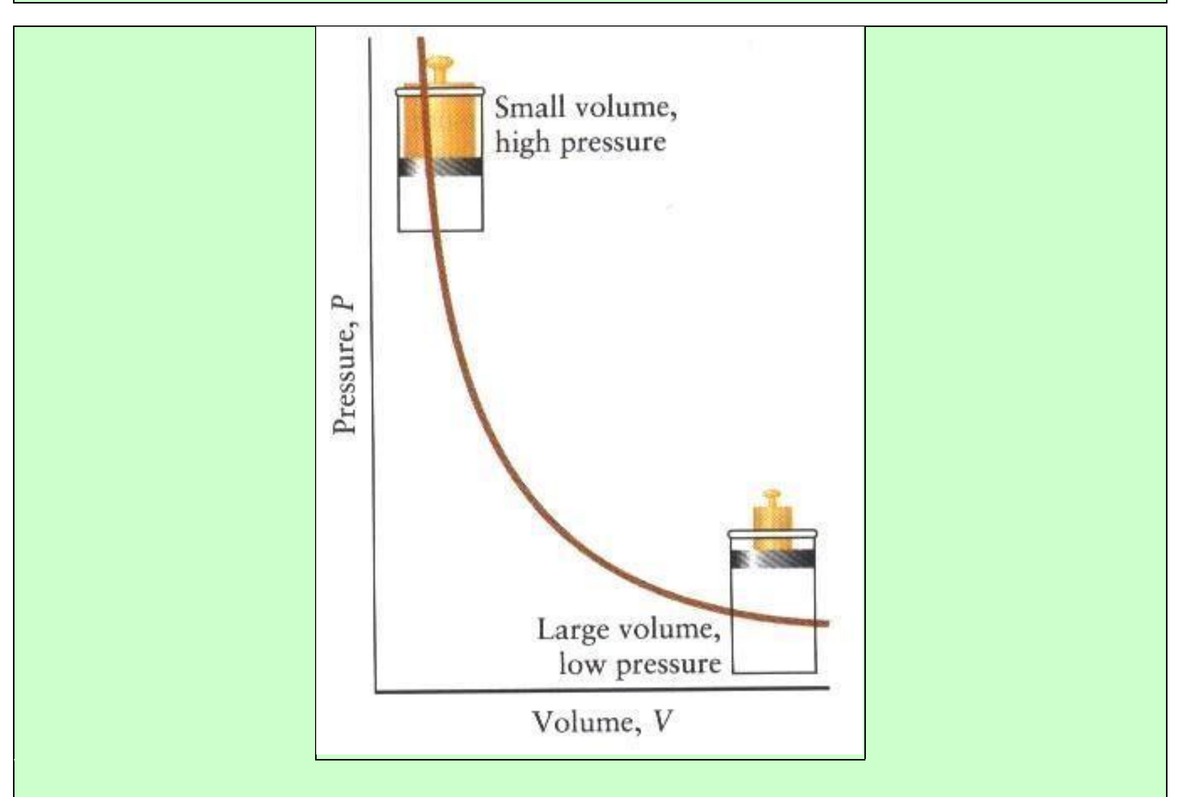


Fig. 30 : Boyle's law summarizes the effect of pressure on the volume of a fixed amount of gas at constant temperature.

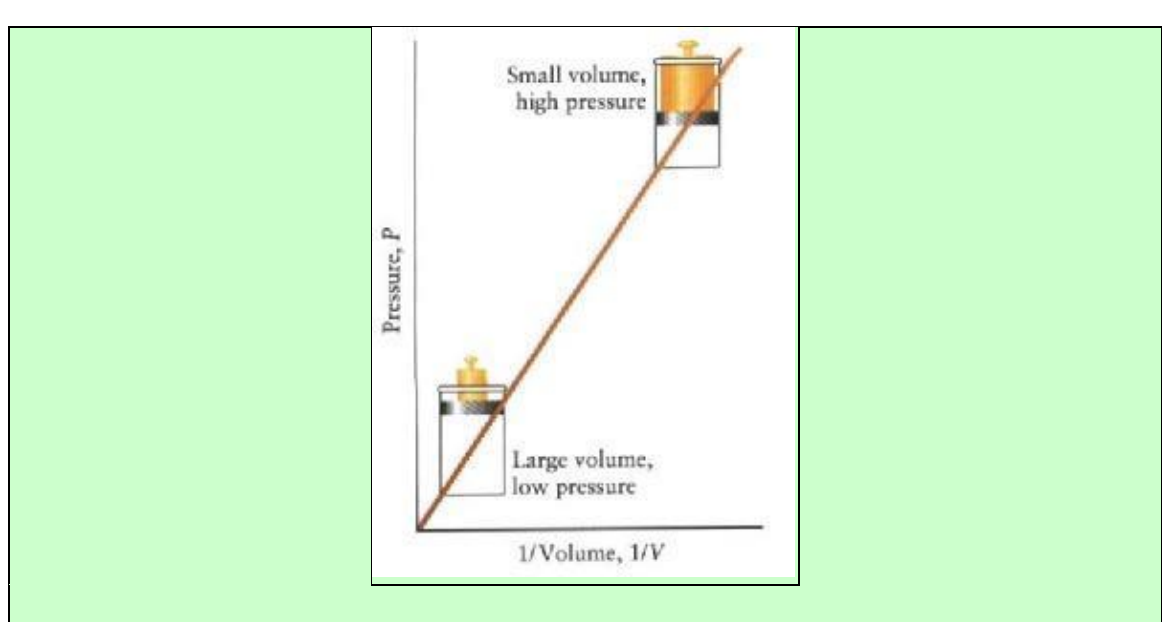
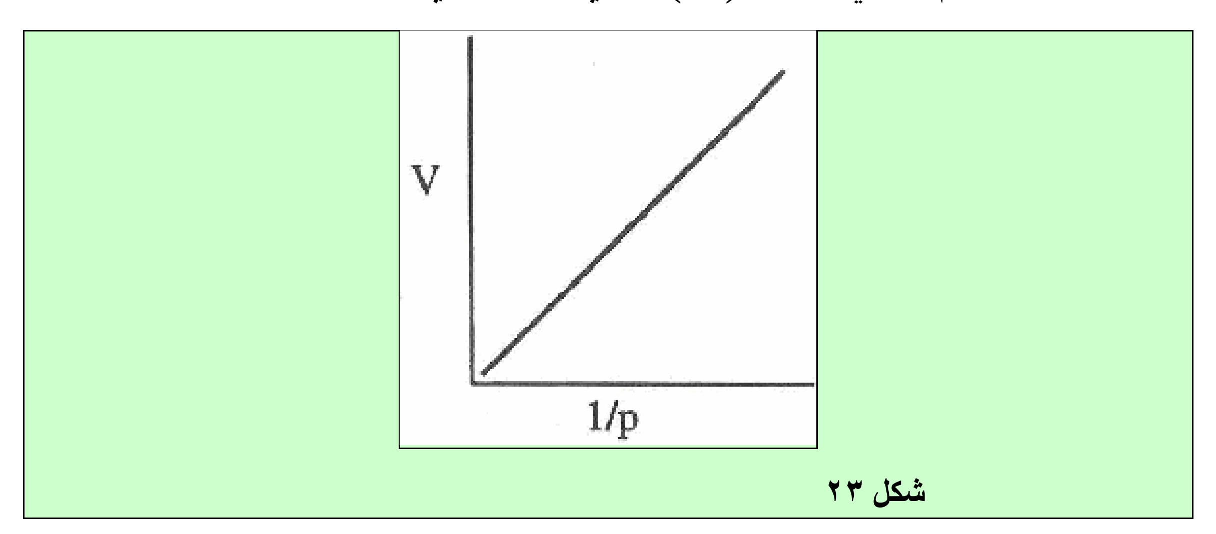


Fig. 31 : When the pressure is plotted against 1/volume, a straight line is obtained. For real gases, Boyle's law breaks down at high pressures beyond the scope of this graph, and a straight line is not obtained in these regions.

وعند رسم العلاقة بين $\left(\frac{1}{P}\right)$ على محور السينات والحجم (V) على محور الصادات للعلاقة :

$$V = K\left(\frac{1}{P}\right)$$

نحصل على الرسم البياني بالشكل (٢٣) والذي ميله يساوي الثابت K



شكل ٢٣

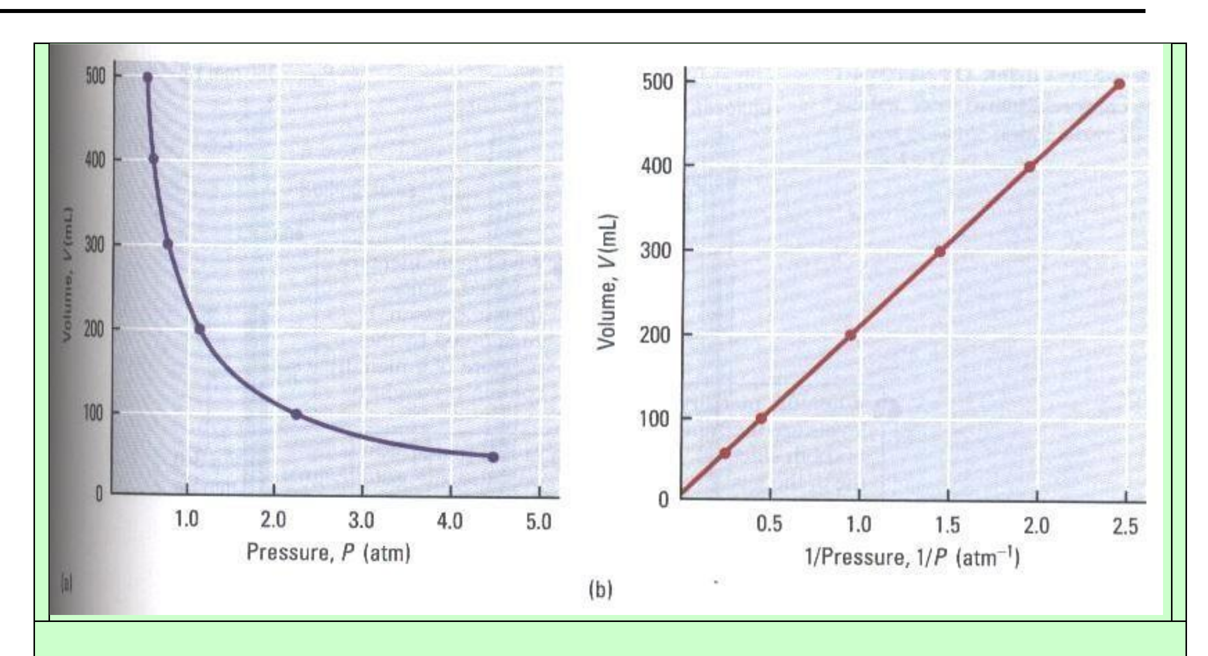


Fig. 33 : Graphical illustration of Boyle's law.
a) Volume V versus pressure P. This curve shows the inverse proportionality between volume and pressure. As pressure, volume decreases. b) V versus 1/P. A linear plot results.

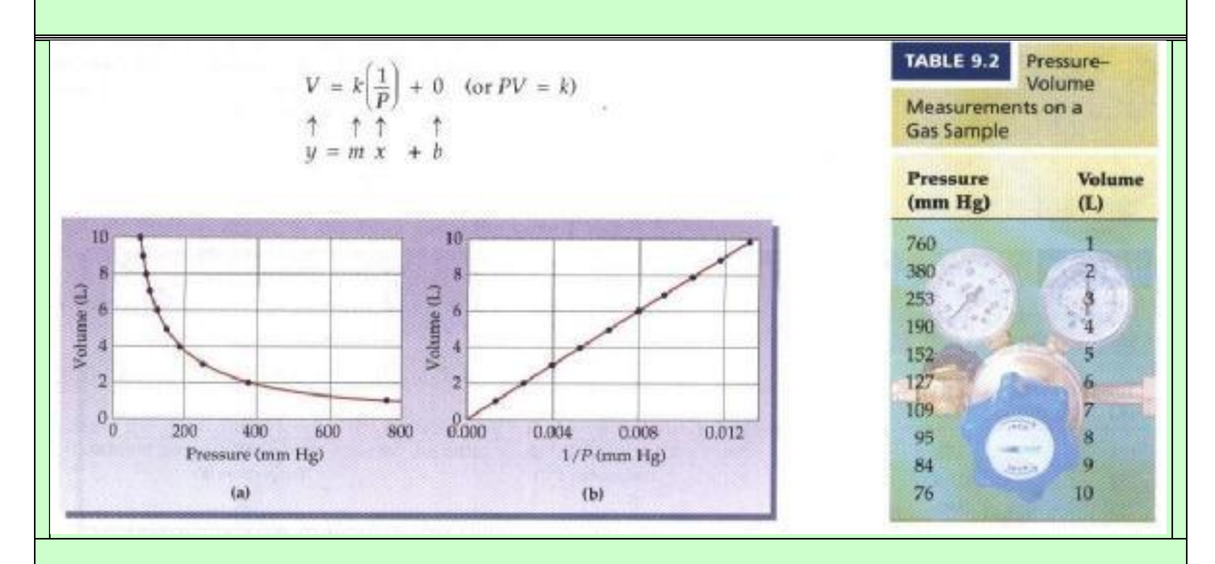
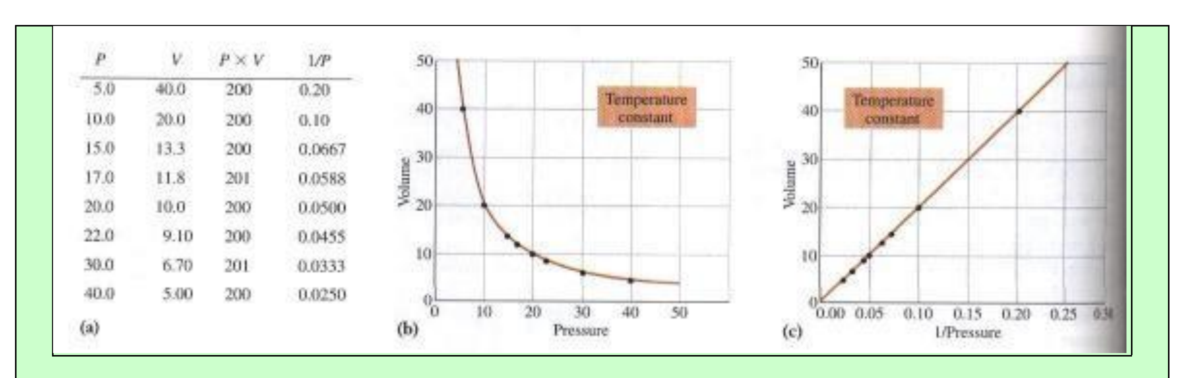


TABLE 9.2 Pressure–Volume Measurements on a Gas Sample

Pressure (mm Hg)	Volume (L)
760	1
380	2
253	3
190	4
152	5
127	6
109	7
95	8
84	9
76	10

Fig. 34 : Boyle's law.
(a) A plot of V versus P for a gas sample is a hyperbola, but (b) a plot of V versus 1/P is a straight line. Such a straight-line graph is characteristic of equations having the form y = m x + b (where b = o) (V = k(1/P) + 0) or PV = k



P	V	P × V	1/P
5.0	40.0	200	0.20
10.0	20.0	200	0.10
15.0	13.3	200	0.0667
17.0	11.8	201	0.0588
20.0	10.0	200	0.0500
22.0	9.10	200	0.0455
30.0	6.70	201	0.0333
40.0	5.00	200	0.0250

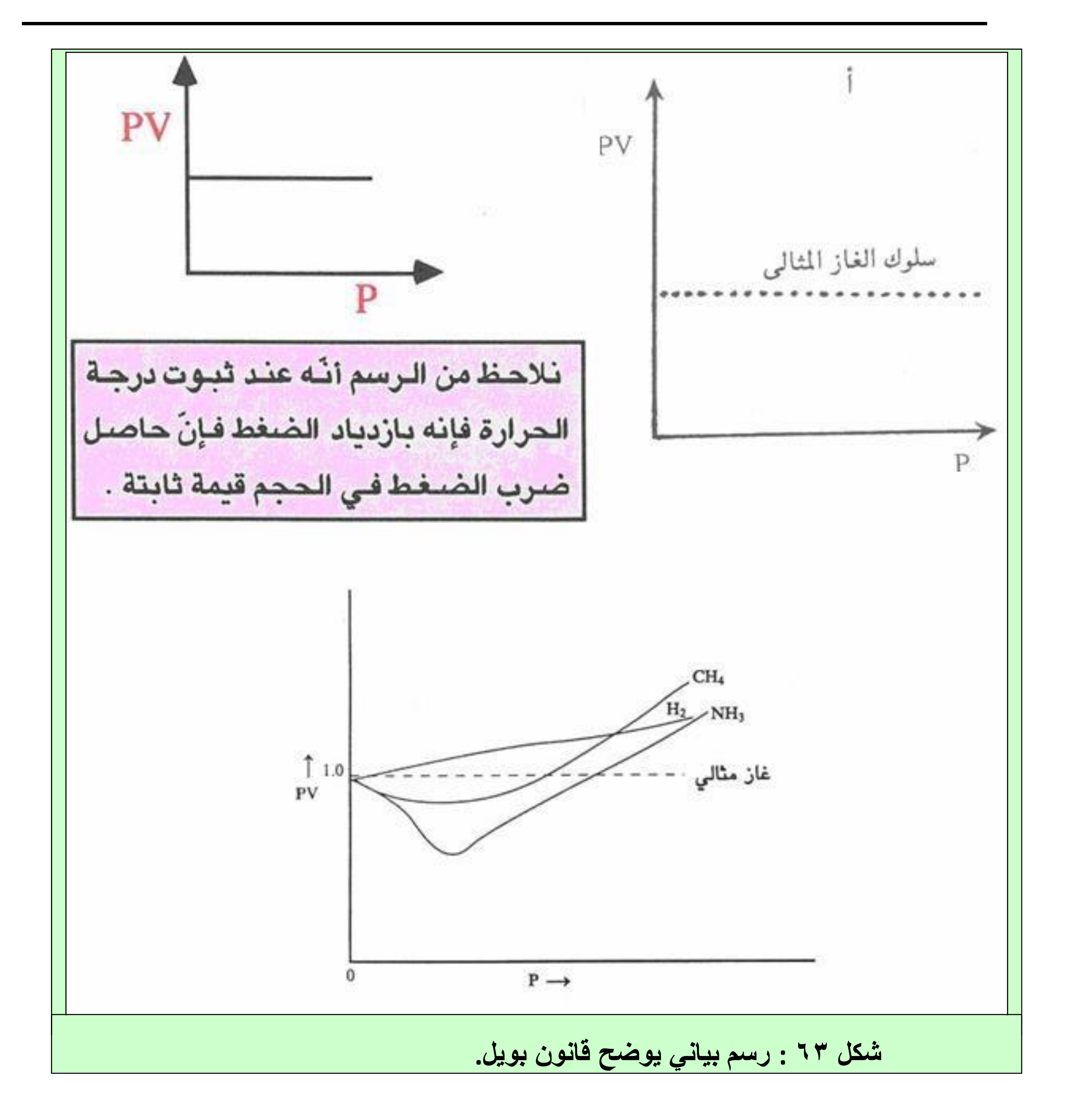
Fig. 35 : Measured values of P and V are presented in the first two columns, on an arbitrary scale. (b, c) Graphical representations of Boyle's Law, using the data of part (a). (b) V versus P. (c) V versus 1/P

وعندما يتحول الغاز بعملية أيزوثيرمية (ثبوت درجة الحرارة) من شروط أولية (حالة محددة بالقيمتين الإبتدائيتين (P_1, V_1) الى شروط نهائية (حالة أخرى لها قيمتان جديدتان (P_2, V_2) ونظراً لثبات حاصل ضرب $(P \times V)$ فإنه يمكن كتابة قانون بويل على صورة ملائمة حيث تؤول علاقة بويل الى :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

وبما أن حاصل ضرب الضغط في الحجم يساوي كمية ثابتة عند درجة حرارية ثابتة لذا فإنه عند رسم العلاقة بين (PV) على محور الصادات و (P) على محور السينات فإنه يجب أن يكون الخط أفقياً مستقيماً، شكل (٦٣). وهذا الرسم البياني يمثل بوضوح سلوك الغاز الذي يتبع قانون بويل، والغاز الذي يخضع لقانون بويل بشكل كامل تحت جميع الظروف يدعى بالغاز المثالي (Ideal Gas) علماً بأن فكرة المثالية هذه هي فكرة نظرية بحتة.

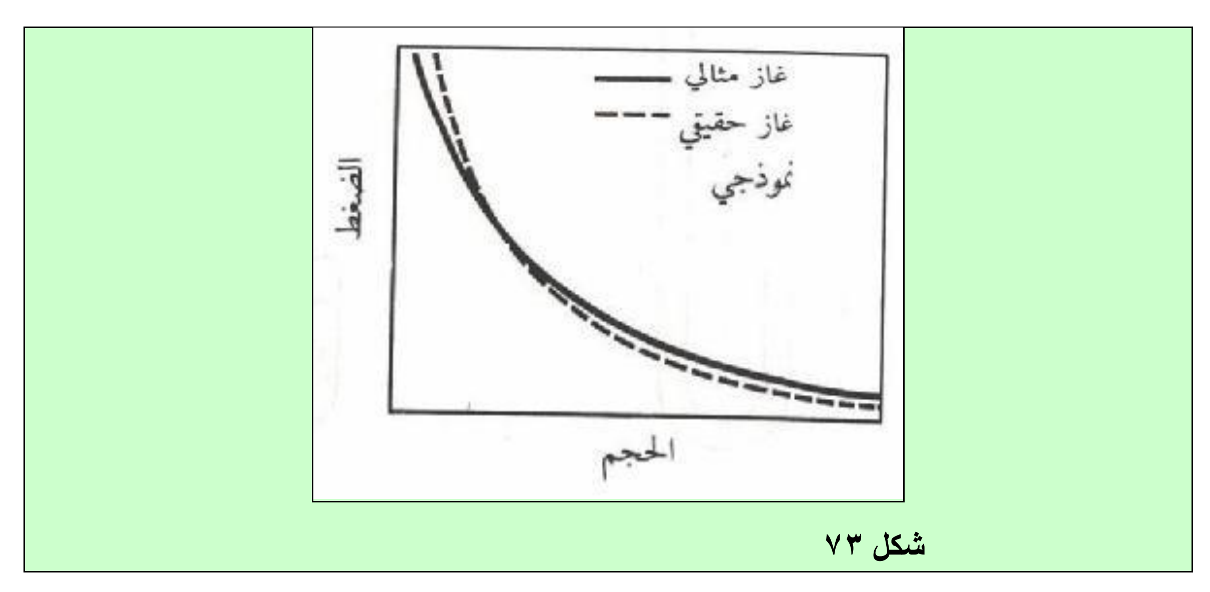
والغازات تتصرف بشكل مثالي (السلوك المثالي) عموماً (تخضع لقانون بويل تقريباً) تحت الظروف التي نواجهها عادة في المختبر(عند الضغوط ودرجات الحرارة العادية) ، والى درجة الدقة في أغلب حساباتنا، أي أنها تخضع لقانون بويل والعلاقة $(PV = K)$ والغازات التي تحيد عن هذا القانون (الغازات الحقيقية) لا تعطي خطاً مستقيماً.



شكل ٦٣ : رسم بياني يوضح قانون بويل.

وقد وجد العالمان ريكنولت (Regnault) وأمقات (Amagat) أن الخط السابق ليس أفقياً أي أن الغازات لا تخضع خضوعاً تاماً لقانون بويل وأن النتائج التي استنتج بويل عليها قانونه غير كافية.

الشكل(٦٣ ج).



شكل ٧٣

وفي الشكل (٧٣)فإن (الخط المتصل) يمثل العلاقة العكسية بين P, V المستنتجة من قانون بويل، إلا أن الغازات الحقيقية مثل : H_2, O_2, N_2 لاتتبع هذا التصرف المتنبأ به تماماً

وتطيع (تخضع) الغازات الحقيقية لقانون بويل القانون **عند الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية** في حين **تشذ عن هذا القانون عند الضغوط المرتفعة ودرجات الحرارة المنخفضة**. وبالتالي فإن الإختلاف عن السلوك المثالي للغازات يعود إما الى زيادة الضغط أو الى درجة الحرارة المنخفضة وكذلك سهولة تسييل تلك الغازات

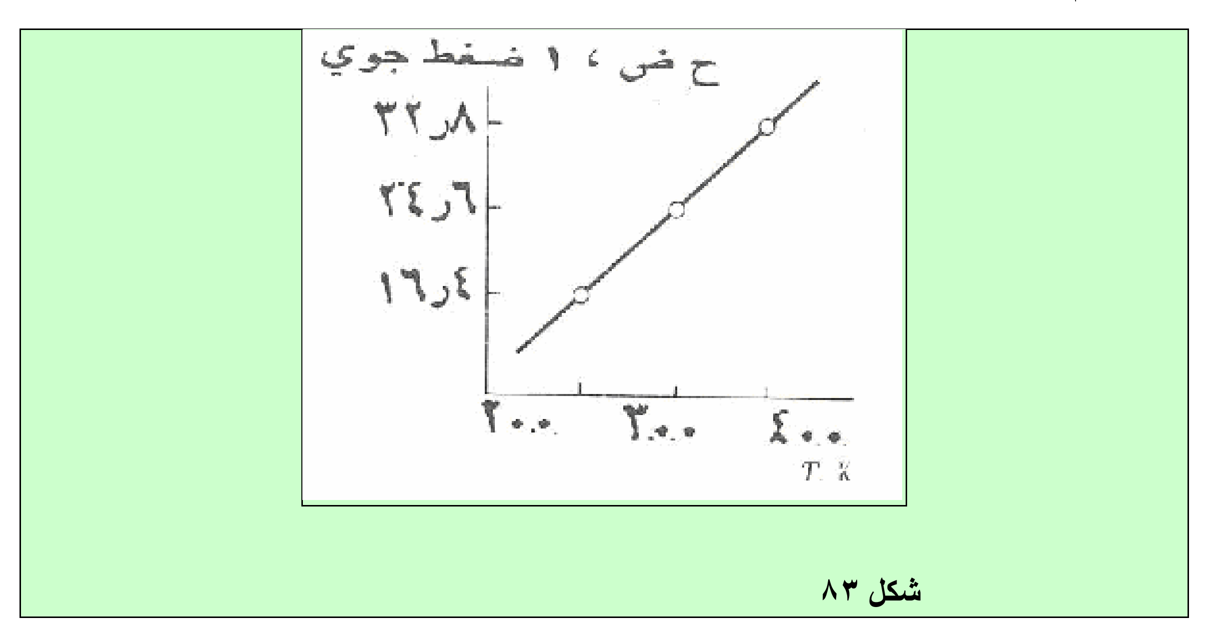
فعند الضغوط المنخفضة فإن أحجام الغازات المقاسة تتقارب مع حجوم الغازات المثالية، وبالتالي فالغازات تنصاع لقانون بويل بشكل جيد عندما تكون ضغوطها منخفضة.أما **عند الضغوط العالية جداً**، يكون الحجم المقاس للغاز الحقيقي أكبر الى حد ما من ذاك المقدر بقانون بويل.

وبالتالي فإنه في حالة الغازات الحقيقية فإن قيمة (PV) تتغير من حالة لأخرى، ويزداد مقدار الفرق بين قيمتها في الحالتين التاليتين :

- كلما ازدادت قيمة الضغط أكثر وأكثر

- وكلما كانت درجة الحرارة التي تتم عندها عملية القياس أقل (منخفضة).

والواقع أن حاصل ضرب P × V يتناسب طردياً مع درجة الحرارة، ويبقى مقداراً ثابتاً طالما لم تتغير درجة الحرارة



شكل ٨٣

ويبين الشكل (٨٣) أن هذا المقدار (P × V) هو دالة خطية لدرجة الحرارة. وهذه الملاحظة هامة عند التعامل بالتفصيل فيما بعد مع النظرية الجزيئية للغازات. وبدراسة المعطيات التجريبية في جدول (١١).

جدول ١١ : معطيات (ضغط – حجم) بالنسبة لـ (39.95 g) من غاز الآرجون

درجة الحرارة (°C)	V (L)	P (atm)	PV
100 °C	2.000	15.28	30.560
	1.000	30.52	30.520
	0.500	60.99	30.500
	0.333	91.59	30.530
- 50 °C	2.000	8.99	17.980
	1.000	17.65	17.650
	0.500	34.10	17.050
	0.333	49.50	16.500

ففي كل هذه التجارب تكون كمية الغاز ثابتة عند (39.95 g) ، وتكون درجة الحرارةثابتة إما عند (100 °C) أو (- 50 °C). ويقاس الضغط عندما تكون الكمية المعطاة من

غاز محتواه في حجوم مختلفة. وقيم حاصل ضرب (PV) في العمود الأخير التي يمكن الحصول عليها من ضرب القيم في العمودين الثاني والثالث، يجب أن تكون وفقاً لقانون بويل، ثابتة، عند درجة حرارة ثابتة. وتوضح المعطيات المبينة، أنه عند درجة حرارةعالية يكون قانون بويل مطاعاً الى حد بعيد. ولكن عند درجة حرارة منخفضة لا يكونحاصل ضرب (PV) ثابتاً، ولكنه يتناقص تناقصاً له مغزى كلما ازداد الضغط، حيث لا يكون قانون بويل مطاعاً. وبعبارة أخرى، فإنه كلما نقصت درجة حرارة الآرجون (Ar)
، فإن سلوكه يحيد عن ذلك المصنف في قانون بويل.ويمكن إدراك حقيقة أن الحيود عن قانون بويل يزداد عند ضغوط أعلى، من المعطيات
التجريبية بالنسبة للأستيلين والمعطاة في الجدول (٢١).

جدول ٢١ : نواتج حاصل ضرب PV بالنسبة لعينة من الأسيتلين.

P, atm	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
PV	1.0057	1.0000	0.9891	0.9708	0.9360

فعندما يزداد الضغط الى الضعف من (0.5) الى (1.0 atm) فإن حاصل الضرب (PV)لا يتغير جوهرياً، بحيث أنه في هذا المدى من الضغط، فإن سلوك غاز الأسيتلين يتبع قانون بويل الى حد معقول. ولكن عندما يزداد الضغط الى الضعف من (4.0) الى (8.0 atm) فإن حاصل الضرب (PV) ينقص بأكثر من (3 %) ، في هذا المدى من الضغط،، حيث لا يكون قانون بويل مطاعاً الى حد بعيد. وبالنسبة لأي غاز، فإنه كلما كان الضغط أدنى، كلما كان الإقتراب من سلوك قانون بويل أشد. وعندما يكون قانون بويل مطاعاً، فإنه يقال إن الغاز يظهر سلوكاً مثالياً.

تطبيقات على قانون بويل

مثال (١)

يبلغ ضغط كمية معينة من غاز في إناء حجمه (4 L) مقدار (2 atm) عند (0 ºC) فكم يبلغ ضغط نفس الكمية عند نفس درجة الحرارة إذا وضعت في إناء حجمه (2 L)؟

الحل

	الحالة الابتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
P	**2 atm**	**P_2**
V	**4 L**	**2 L**
T	**constant**	**constant**
n	**constant**	**constant**

بتطبيق علاقة بويل :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$P_2 = P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$P_2 = 2\ atm\left(\frac{4\ L}{2\ L}\right)$$

$$P_2 = 4\ atm$$

ويمكن حل هذه المسألة من فهم العلاقة النصية لقانون بويل، فقانون بويل ينص على أن العلاقة بين الضغط والحجم علاقة عكسية، ومن المسألة فإن حجم الإناء نقص (من 4 L الى 2 L) وبالتالي فإن الضغط سيزداد، ولكي نوجد الضغط الجديد (P_2) فإننا نضرب الضغط الأولي (P_1) في كسر من الحجم بحيث يزداد الضغط الأولي، ومن الملاحظ أن قسمة الحجم الأولي (V_1) على الحجم النهائي (V_2)، تعطي قيمة أعلى من الواحد وبالتالي ضرب هذه القيمة بالضغط الأولي (P_1) يعطي الضغط النهائي (P_2) :

$$P_2 = P_1(\text{ Ration of volume that increase in pressure})$$

$$\left(\frac{V_1}{V_2} = \frac{4}{2} = 2\right)$$

$$P_2 = P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$P_2 = 2\text{ atm} \times \left(\frac{4}{2}\right) = 4\text{ atm}$$

مثال (١١)

عينة من غاز مثالي، فإذا كان حجمه 5 L تحت ضغط قدره 15 atm فاحسب حجم هذا الغاز إذا صار ضغطه 3 atm ، باعتبار درجة الحرارة ثابتة.

الحل

يمكن حل هذه المسألة بقانون بويل مباشرة كما يلي :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$15\text{ atm} \times 5\text{ L} = 3\text{ atm} \times V_2$$

$$V_2 = \frac{15\text{ atm} \times 5\text{L}}{3\text{ atm}}$$

$$V_2 = 25\text{ L}$$

ويمكن حل المسألة من معرفة قانون بويل الذي يمثل العلاقة العكسية بين الضغط والحجم، ومن المسألة فإن الضغط النهائي انخفض مما يعني زيادة في الحجم. لذلك فإن الحجم النهائي (V_2) عبارة عن حاصل ضرب الحجم الإبتدائي (V_1) بكسر (يمثل النسبة بين الضغط الإبتدائي والنهائي) أكبر من الواحد، ولا يكون أكبر من الواحد إلا بقسمة الضغط الإبتدائي ($P_1 = 15$ atm) على الضغط النهائي ($P_2 = 3$ atm) كما يلي :

$$V_2 = V_1 \times (\text{pressure ratio})$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

$$V_2 = 5\ L \left(\frac{15\ atm}{3\ atm}\right)$$

$$V_2 = 25\ L$$

مثال (٢١)

2 L من غاز الأكسجين (O_2) تحت ضغط 760 mmHg كتلته 1.42 g (افرض عدم تغير في درجة الحرارة). ما كثافة الغاز بوحدة g/L إذا زاد الضغط الى 8 atm؟

الحل

في هذا السؤال كانت وحدة الضغط الإبتدائي هي (mmHg) ووحدة الضغط النهائي هي (atm)، ولتطبيق قيم الضغط الإبتدائية (P_1) والنهائية (P_2) فإنه لا بد وأن يكون لها نفس الوحدة، لذلك لا بد أن تكون وحدة الضغط إما (atm) أو (mmHg)، وبأخذ الوحدة (atm) لذلك نحول القيمة 760 mmHg الى وحدة (atm) : حيث أن العلاقة بينهما :

$$1\ atm = 760\ mmHg$$

$$\Rightarrow P_1 = 760\ mmHg \times \left(\frac{1\ atm}{760\ mmHg}\right) = 1\ atm$$

وقبل إيجاد الكثافة للغاز في حالته النهائية لا بد أن نوجد من قانون بويل حجمه النهائي (V_2) :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$1\ atm \times 2\ L = 8\ atm \times V_2$$

$$V_2 = \frac{1\ atm \times 2\ L}{8\ atm}$$

$$V_2 = 0.25\ L$$

ويمكن ايجاد الحجم بطريقة (Pressure ratio) كما سبق :

$$V_2 = V_1 \times (\text{pressure ratio})$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

$$V_2 = 2\ L \left(\frac{1\ atm}{8\ atm}\right)$$

$$V_2 = 0.25\ L$$

ولكي نوجد الكثافة للغاز في حجمه النهائي ($V_2 = 0.25$ L) نتبع العلاقة :

$$d = \left(\frac{m}{V}\right)$$

$$d = \frac{1.42\ g}{0.25\ L}$$

$$d = 5.68\ g/L$$

مثال (٣١)

اسطوانة ذات مكبس متحرك تحتوي على $540\ cm^3$ من غاز الأكسجين تحت ضغط يساوي 63.3 kPa فإذا تحرك المكبس حتى أصبح حجم نفس الكتلة $325\ cm^3$ فاحسب الضغط النهائي داخل الأسطوانة.

الحل

بتطبيق قانون بويل :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$P_2 = 63.3\ kPa \left(\frac{540 cm^3}{325 cm^3}\right)$$

$$P_2 = 105.17\ kPa$$

ثـانـيـا : الـعلاقـة بـين الحجم ودرجة الحرارة

Volume – Temperature Relationship (1802)لــوساك جي –

(1787)تـشا رلـز قـانـون

مضى أكثر من قرن زمني على اكتشاف العلاقة المناظرة لقانون بويل (قانون تشارلز)، وهي العلاقة بين حجم الغاز(V) ودرجة الحرارة (T). ويرجع السبب في طول تلك الفترة التاريخية الى صعوبة إدراك مفهوم درجة الحرارة إذا ما قورن بمفهوم الضغط. وعلى الرغم من أنه يمكن إدراك الفروق بين البارد والساخن إلا أن الطرق اللازمة للتقديرالكمي "لدرجة الحرارة" لم تكن سهلة الإبتكار. وعلى كل فقبيل نهاية القرن الثامن عشر أصبحت طريقة قياس درجة الحرارة بواسطة استخدام تمدد سائل في أنبوبة زجاجية (مثل الثرمومتر الحالي)، طريقة مقبولة لقياس درجة الحرارة. وبالإضافة الى ذلك فقد اتفق في قارة أوروبا على مقياس لدرجة الحرارة تمثل فيه درجة الصفر بنقطة تجمد الماء ودرجة المائة بنقطة غليان الماء عند الضغط الجوي. كما أتاح وجود الثرمومترات والإتفاق على قياس درجات الحرارة الفرصة لدراسة التغير في حجم الغاز مع التغير في درجة
الحرارة.ومن الملاحظ أن جميع المواد تتمدد عند تسخينها ، ويتفاوت مقدار التمدد من مادةلأخرى. ويتعرض الهواء الجوي وجميع الغازات الأخرى عند تسخينها (عند ضغط ثابت) لتغيرات كبيرة في الحجم (تتمدد حرارياً). ويمكن عملياً قياس الزيادة في الحجم بزيادة درجة الحرارة، وذلك بحبس كمية ثابتة لغاز في اسطوانة مزودة بمكبس منزلق كما فيالشكل (٩٣) وحيث أن الكتلة فوق قمة المكبس ثابتة، فإن العينة من الغاز تبقى عند ضغط ثابت. ويلاحظ أنه كلما سخن الغاز، فإن المكبس يتحرك للخارج، ويزداد الحجم.

ولقد درس العالم الكيميائي الفرنسي جاك الكسندر تشارلز Jacques Alexander Charles عام ١٧٨٧م ، وكان رائد البالونات في ذلك الوقت، وكذلك درس غاي لوساك

في نفس الفترة، **تأثير التغير في درجة الحرارة على حجم كمية معينة من الغاز موضوعةتحت ضغط ثابت**، فوجد أنه إذا تم تسخين غاز بحيث أن الضغط يبقى ثابتاً، يتمدد الغاز(يزيد حجمه) وأن معدل التمدد مع زيادة درجة الحرارة كان ثابتاً وكان نفسه لجميع الغازات التي درسها مادام الضغط بقي ثابتاً. وهذا الاكتشاف لم يميز حتى قريباً من القرن الماضي.

وقد أجرى العالمان تشارلز Charles وجاي لوساك Gay-Lussac دراسات كمية على هذا السلوك للغازات انتهت بما يعرف الآن بقانون تشارلز **حيث أوضحت دراستهما أنه عند الضغط الثابت فإن حجم عينة من الغاز يتمدد بالتسخين وينكمش بالتبريد**. وبصفة خاصة فإن الغازات تتمدد أكثر من المادة الصلبة أو السائلة، أما التمدد الحراري الذي تتعرض له المواد الصلبة والسائلة، فيمكن إهماله في كثير من الأحيان لأنه يسبب زيادة بسيطة في الحجم **كما يتضح من الجدول** (٣١) الذي يقارن الزيادة في حجم 1 ml من كل من الهواء والماء والحديد عند التسخين من درجة صفر مئوي الى درجة 100 °C تحت ضغط جوي.

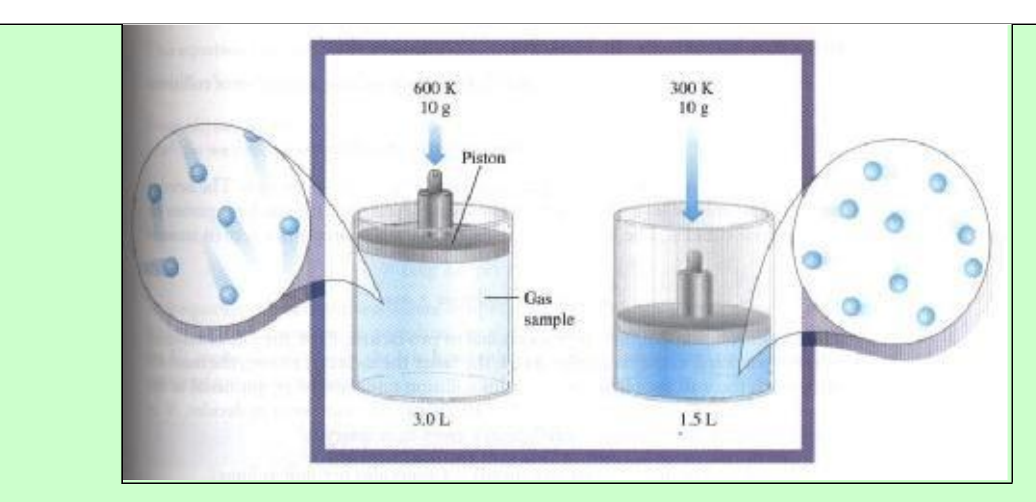
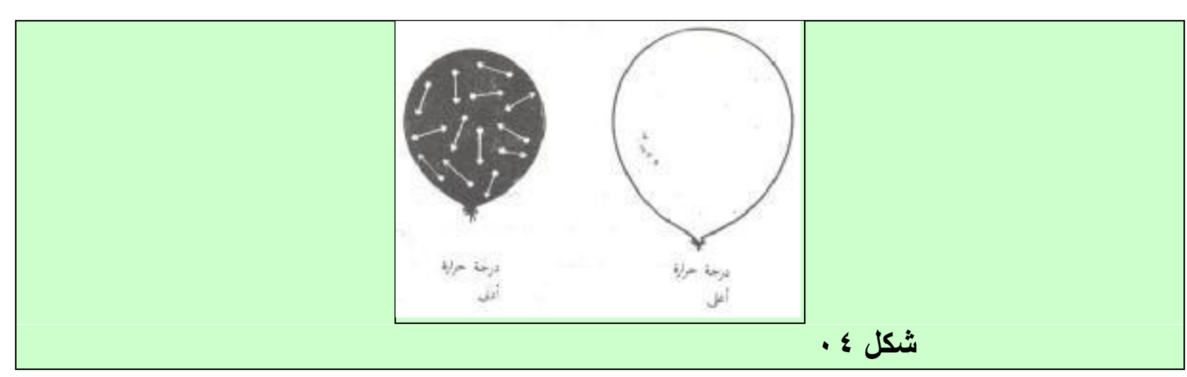


Fig. 39 : A molecular interpretation of Charles Law – the change in volume of a gas with changes in temperature (at constant pressure). At the lower temperature, molecules strike the walls less often and less vigorously. Thus, the volume must be less to maintain the same pressure.



شكل ٤٠

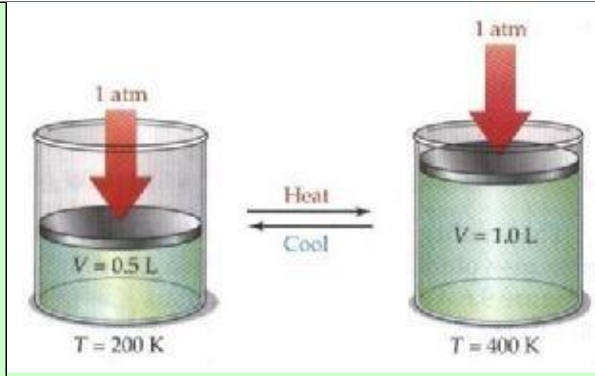


Fig. 41 : Charles's law. At constant n and P, the volume of an ideal gas increases proportionately as its absolute temperature increases. If the absolute temperature is doubled, the volume is doubled. If the absolute temperature is halved, the volume is halved.

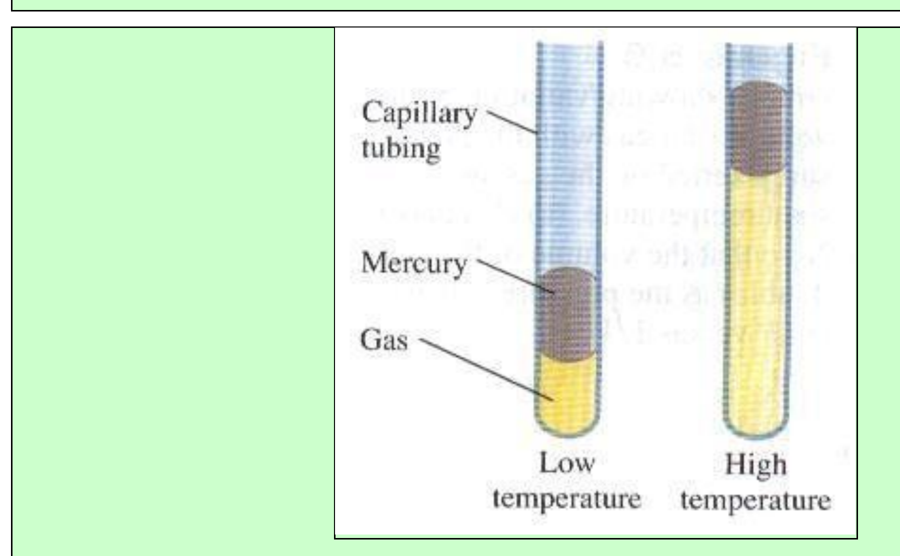


Fig. 42 : Variation of the volume of a gas sample with temperature, at constant pressure. The pressure exerted on the gas is the sum of the atmospheric pressure and the pressure due to the weight of the mercury.

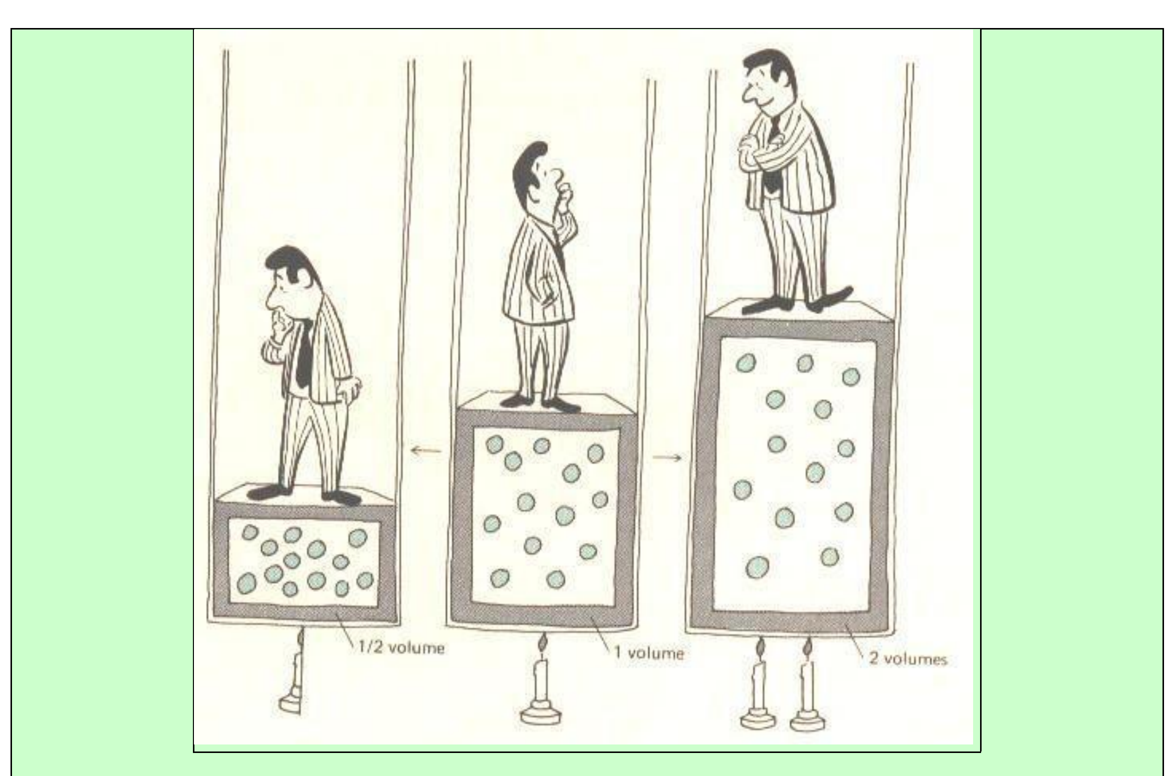


Fig. 43 : A demonstration of Charle's Law. Pressure is constant.

جدول ٣١ : التغير في حجوم المواد الصلبة والسائلة والغازية عند تسخينها

المادة	الحجم بوحدة المللتر (ml)		التغير في الحجم	
	عند درجة 0 °C	عند درجة 100 °C	ml مللتر	النسبة المئوية %
هواء	1.00	1.37	0.37	37 %
ماء	1.00	1.04	0.04	4 %
حديد	1.00	1.03	0.03	3 %

إن علاقة حجم الغاز (V) ودرجة الحرارة (T) التي تم دراستها من قبل العالم الفرنسي تشارلز ١٧٨٧م، وطورها (gay-Lussac) في عام ١٨٠٢م، تبين العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة للغازات.

وتنص هذه العلاقة على أنه :

عند ضغط ثابت، يزداد (أو يقل) حجم كمية معينة من أي غاز بمقدار ثابت $\left(\frac{1}{273.15}\right)$ من حجمها درجة الصفر المئوي كلما ازدادت (أو قلت) درجة حرارة الغاز بمقدار درجة مئوية

الصيغة الرياضية لقانون تشارلز :

$$V_1 = V_o + \left(\frac{1}{273.15}\right) t_1 V_o$$

$$V_1 = V_o + \left(\frac{t_1}{273.15}\right) V_o$$

$$V_1 = V_o \left(1 + \frac{V_o t_1}{273.15}\right)$$

$$V_1 = \frac{273.15V_o}{273.15} + \frac{V_o t_1}{273.15}$$

$$V_1 = \frac{273.15V_o + V_o t_1}{273.15}$$

$$V_1 = V_o \left(\frac{273.15 + t_1}{273}\right)$$

والمقدار $\left(\left(\frac{t_1}{273.15}\right) V_o\right)$ في العلاقة :

$$V_1 = V_o + \left(\frac{t_1}{273.15}\right) V_o$$

يعبر عن مقدار التغير في الحجم (زيادة بزيادة درجة الحرارة، أو نقصاً بنقصان درجة الحرارة).

ويعرف المقدار $\left(\frac{1}{273.15}\right)$ في العلاقة :

$$V_1 = V_o + \left(\frac{1}{273.15}\right) t_1 V_o$$

بمعامل التمدد الحراري الحجمي.وقد وجد أن العديد

من الغازات مثل الأكسجين (O_2) والنيتروجين (N_2) والهيليوم (He)

والنشادر (NH_3) وثاني أكسيد الكربون (CO_2) وثاني أكسيد الكبريت (SO_2)

والآرجون (Ar) لها نفس القيمة لمعامل التمدد الحراري الحجمي أي $\left(\frac{1}{273.15}\right)$ ،

وللتبسيط في حساباتنا سنستخدم الرقم (273) بدلاً من (273.15) ونهمل الجزء العشري (0.15).

والعلاقة :

$$V_t = V_0 \left(\frac{273 + t_1}{273}\right)$$

علاقة خط مستقيم حيث يرسم (V_1) على محور الصادات و (t) على محور السينات.

وبالتالي فإن حجم كمية ثابتة من الغاز عند ضغط ثابت يزداد بشكل خطي مع ازدياد درجة الحرارة (أنظر الأشكال ٤٤ – ٩٤)

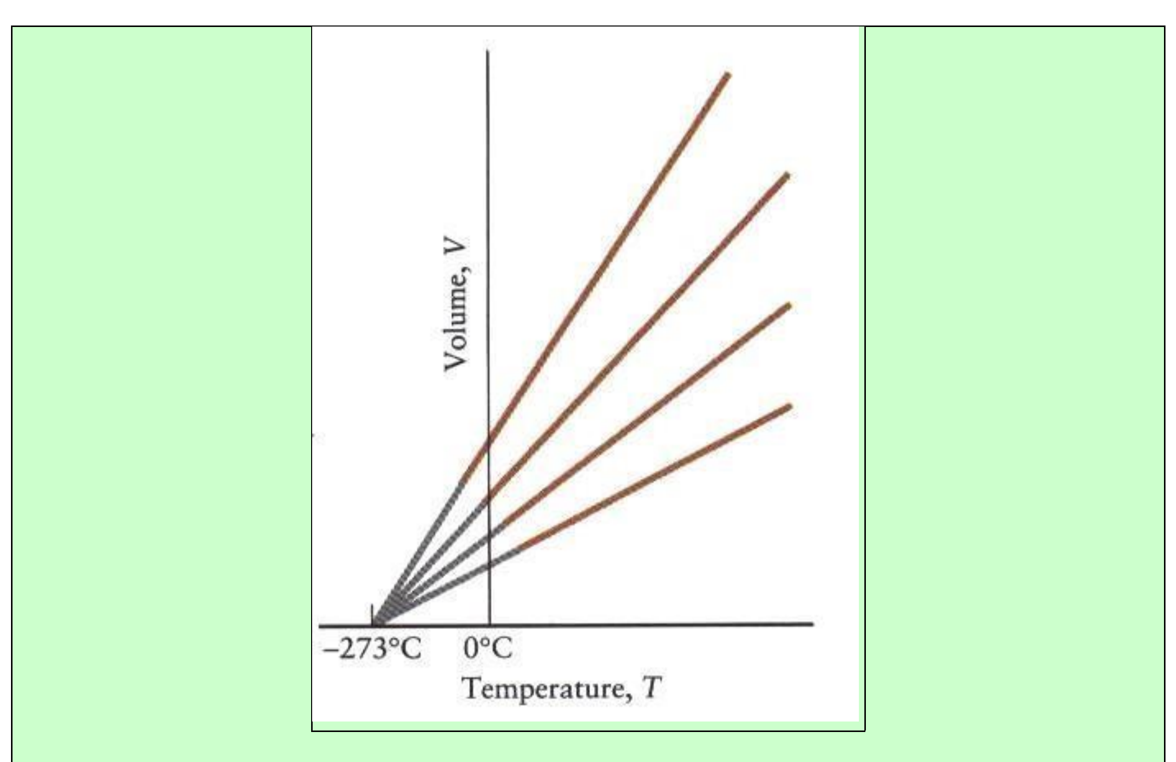


Fig. 44 : The extrapolation of data for a number of gases suggests that the volume of all gases should become 0 at – 273 °C (T = 0 on the Kelvin scale). All gases condense to liquids well before that temperature is reached.

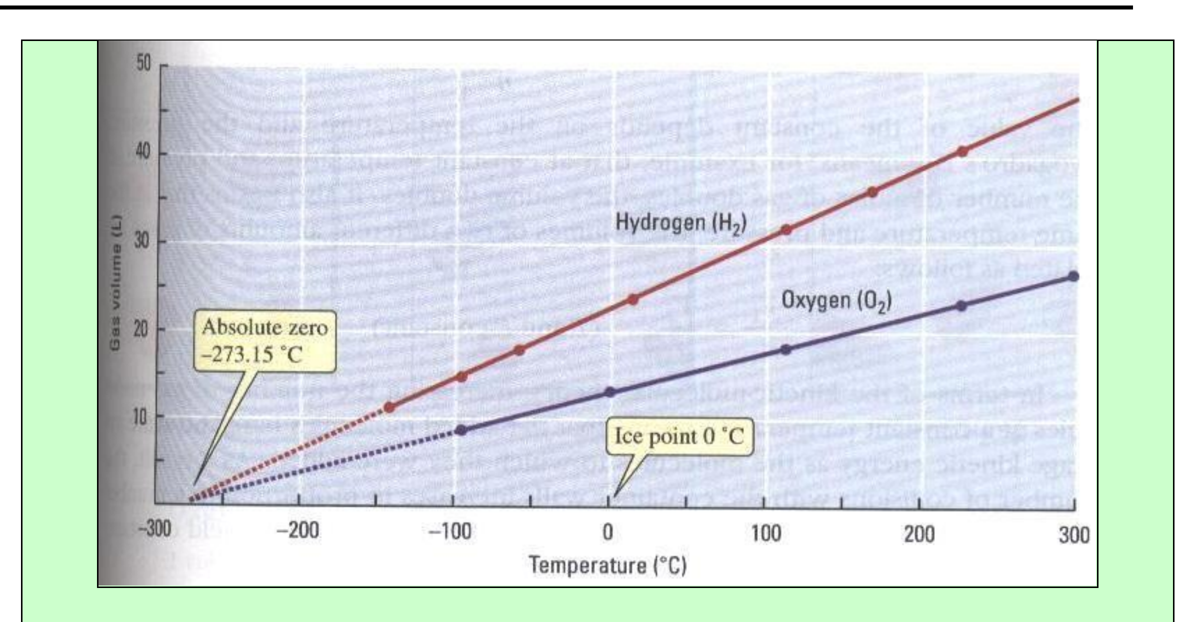


Fig. 45 : Charles's law. The volumes of two different samples of gases decrease with decreasing temperature (at constant pressure and constant molar amount). These graphs (as would those of all gases) intersect the temperature axis at about (- 273 °C).

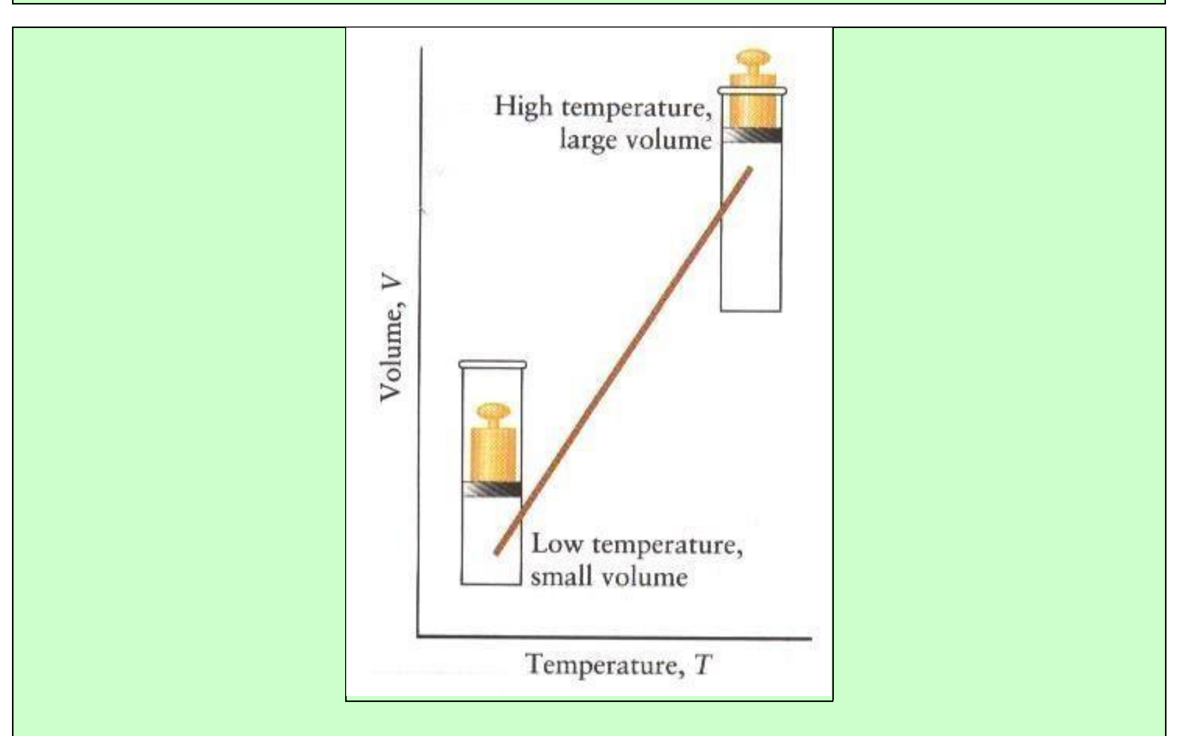


Fig. 46 : When the temperature of a gas is increased and it is free to change its volume at constant pressure (as depicted by the constant weight acting on the piston), the volume increases. A graph of volume against temperature is a straight line.

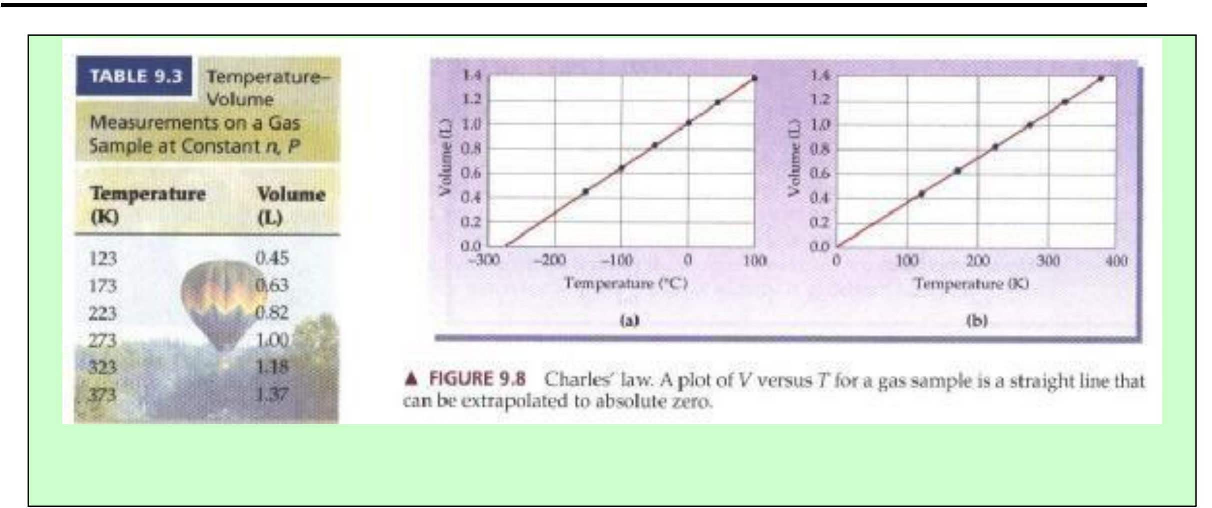
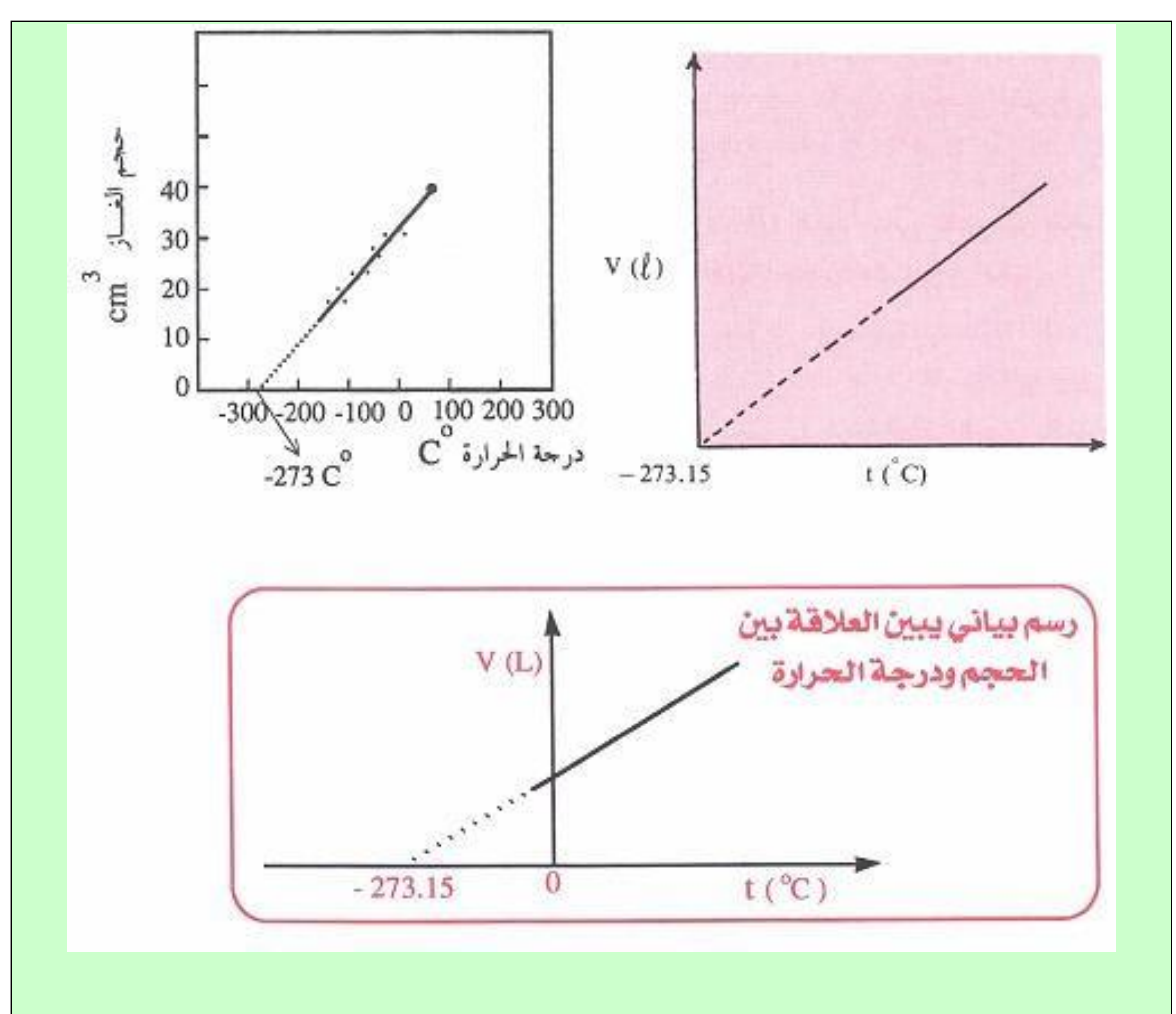
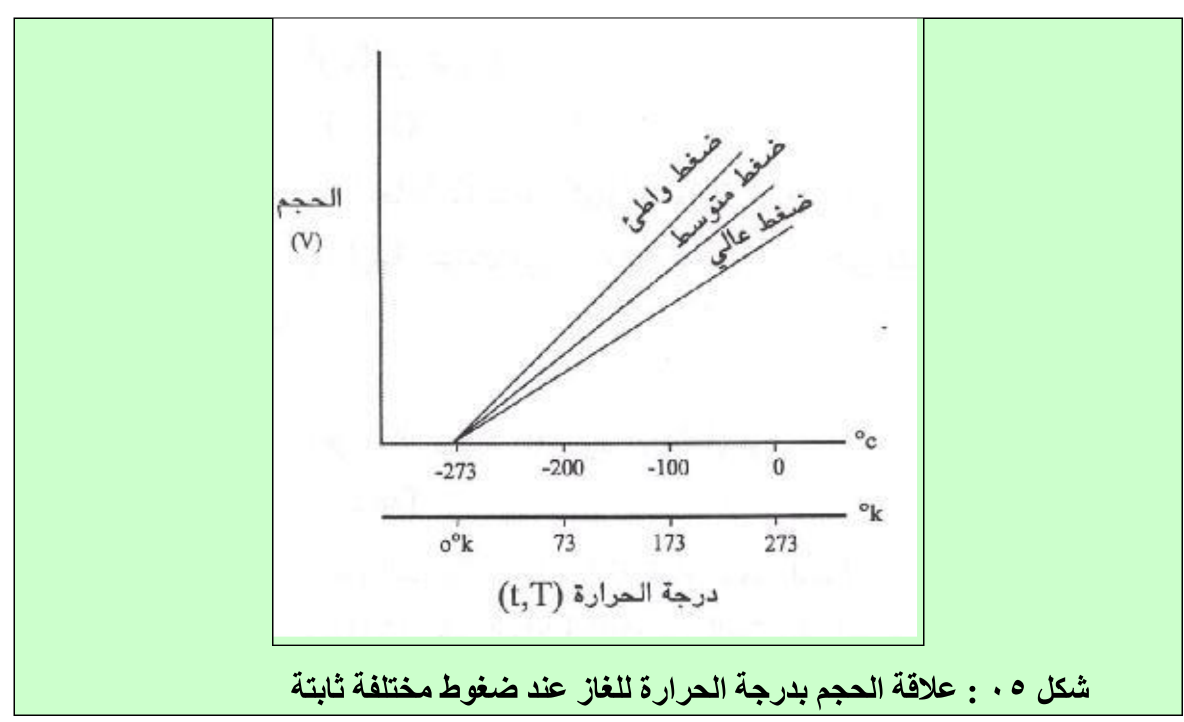


TABLE 9.3 Temperature–Volume Measurements on a Gas Sample at Constant *n*, *P*

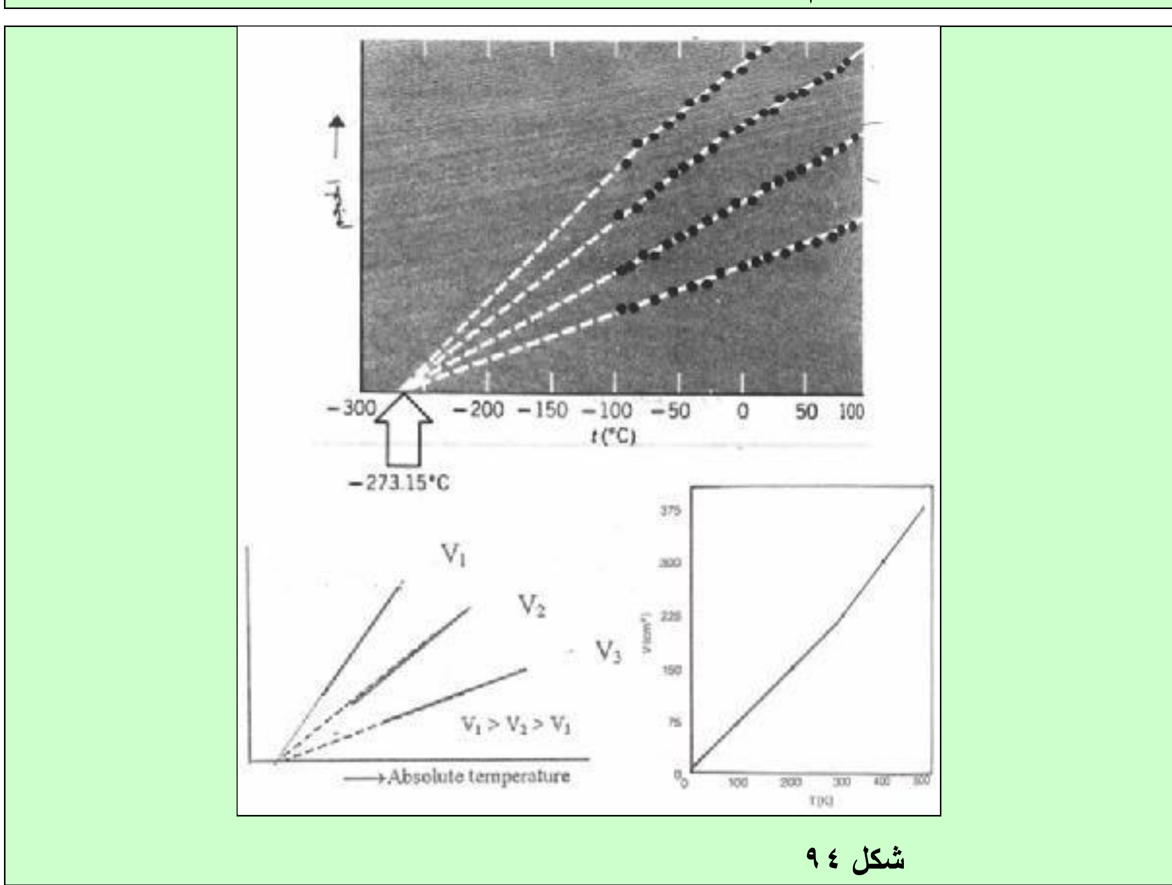
Temperature (K)	Volume (L)
123	0.45
173	0.63
223	0.82
273	1.00
323	1.18
373	1.37

▲ FIGURE 9.8 Charles' law. A plot of *V* versus *T* for a gas sample is a straight line that can be extrapolated to absolute zero.





شكل ٠٥ : علاقة الحجم بدرجة الحرارة للغاز عند ضغوط مختلفة ثابتة



شكل ٩٤

حيث تقع النقط على خط مستقيم، موضحة أن الحجم يتغير خطياً (linearly) مع درجة الحرارة. وإذا خفضت درجة الحرارة، بمقدار كاف، فإن الغاز يتكثف، ولا يمكن الحصول على أي نقط تجريبية. وإذا مد الخط المستقيم، أو بالإستكمال، نحو درجات حرارة أدنى، كما هو مبين بالخط المتقطع، فإنه يصل نقطة لحجم قدره الصفر. ودرجة الحرارة التي يصل عندها الخط المتقطع حجماً قدره الصفر هي (-273.15 °C) ، بصرف النظر عن نوع الغاز المستعمل، أو الضغط الذي تجري عنده التجربة. والإشارة الى النقطة (-273.15 °C) بأنها الصفر المطلق (0 K) معقولة، نظراً لأن درجات الحرارة الأدنى من ذلك سوف ترادف حجماً سالباً.

مـثـال تـوضـيـحـي لـقـانـون تـشـارلـز

إذا كان حجم الغاز في درجة الصفر المئوي ($V_0 = 273\ cm^3$) ، فإنه عند ثبات الضغط يزداد الحجم بواقع $\left(\frac{1}{273}\right)$ من حجمه في درجة الصفر إذا زادت درجة حرارته درجة مئوية واحدة، أي تكون الزيادة :

$$\frac{1}{273} \times 273 = 1 cm^3$$

بزيادة درجة الحرارة درجة مئوية واحدة.

ولحساب الحجم الجديد (V_1) نتبع علاقة تشارلز السابقة :

$$V_1 = V_0 + \left(\frac{t}{273}\right) V_0$$

$$V_1 = 273 + \left(\frac{1}{273}\right) \times 273$$

$$V_1 = 273 + 1 = 274\ cm^3$$

وإذا زادت درجة الحرارة درجتين مئويتين فإن مقدار الزيادة في الحجم تكون $\left(\frac{2}{273}\right)$ من حجمه في درجة الصفر أي تكون مساوية :

$$\frac{2}{273} \times 273 = 2\ cm^3$$

ولحساب الحجم الجديد (V_1):

$$V_1 = V_0 + \left(\frac{t}{273}\right) V_0$$

$$V_1 = 273 + \left(\frac{2}{273}\right) \times 273$$

$$V_1 = 273 + 2 = 275\ cm^3$$

كما أن انخفاض درجات الحرارة يؤدي الى نقصان الحجم بنفس المقدار أي أن أي انخفاض في درجة الحرارة يؤدي الى نقص الحجم بمقدار $\left(\frac{1}{273}\right)$ من حجم الغاز في درجة الصفر المئوي فعند انخفاض درجة الحرارة درجة مئوية واحدة فإن النقص في الحجم يساوي :

$$\frac{1}{273} \times 273 = 1 cm^3$$

والحجم الجديد (V_1) هو :

$$V_1 = V_0 - \left(\frac{t}{273}\right) V_0$$

$$V_1 = 273 - \left(\frac{1}{273}\right) \times 273$$

$$V_1 = 273 - 1 = 272\ cm^3$$

مثال (٤١)

س) عينة من الغاز حجمها 150 ml عند درجة الصفر المئوي. احسب حجم الغاز عند تسخينه الى درجة 25 °C مع ثبوت ضغطه.

الحل

$$V_1 = V_o + \left(\frac{t_1}{273}\right) V_o$$

$$V_1 = 150\ ml + \left(\frac{25\ ^{o}C}{273\ ^{o}C}\right) \times 150\ ml$$

$$V_1 = 163.74\ ml$$

ويمكن تمثيل العلاقة بين درجة الحرارة والحجم في صورة خطية كالمبينة بالخطوط المتصلة في الشكلين (١٥، ٢٥). ومن الواضح بالشكل أن العلاقة هي علاقة خط مستقيم كما يتطلبه القانون ، ومثل هذا المنحنى الذي تم الحصول عليه عند ثبوت الضغط ويسمى isobar وحيث أن الحجم يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة، يصل حجم الغاز نظرياً الىالصفر عند درجة الصفر المطلق، لكن الغاز تتم إسالته وتجمده قبل الوصول الى الصفر المطلق.

فباستكمال المنحنيات خط الحجم – درجة الحرارة البياني بالإستقراء كما هو مبين في الشكلين (١٥، ٢٥).

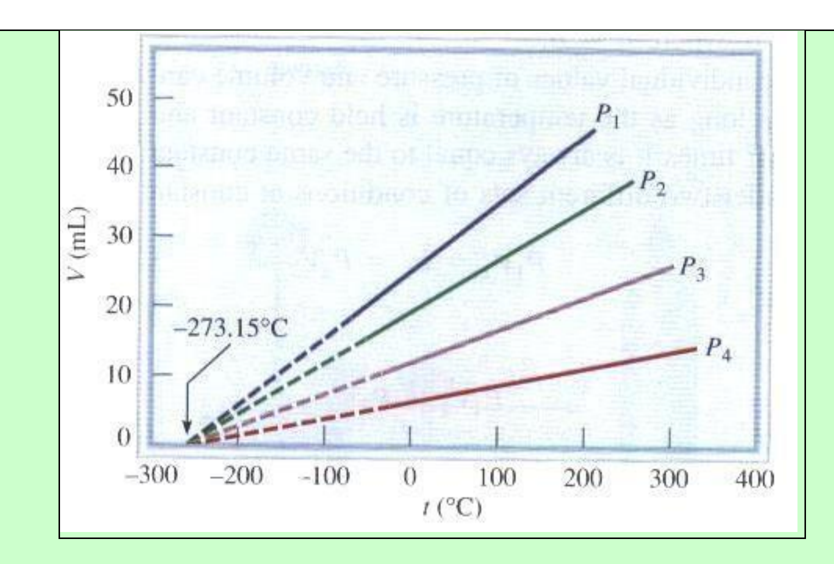


Fig. 51 : Variation of the volume of a gas sample with temperature, at constant pressure. Each line represents the variation at a certain pressure. The pressure increase from P_1 to P_4. All gases ultimately condensed (become liquids) if they are cooled to sufficiently low temperatures; the solid portions of the lines represent the temperature region above the condensation point. When these lines are extrapolated, or extended (the dashed portions), they all intersect at the point representing zero volume and temperature of (- 273.15 °C).

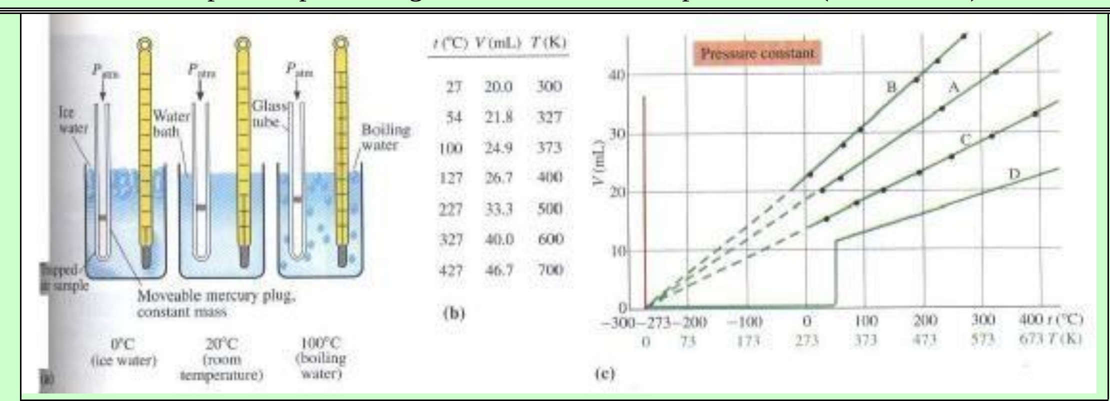


Fig. 52 : An experiment showing that the volume of an ideal gas increases as the temperature is increased at constant pressure.

a) A mercury plug of constant weight, plus atmospheric pressure, maintains a constant pressure on the trapped air.

b) Some representative volume-temperature data at constant pressure. The relationship becomes clear when t (C) is converted to T (K) by adding 273.

c) A graph in which volume is plotted versus temperature on two different scales. Lines A, B, and C represent the same mass of the same ideal gas at different pressures. Line A represents the data tabulated in part (b). Graph D shows the behaviour of a gas that condenses to form a liquid (in this case, at 50 C) as it is cooled. The volume does not really drop to zero when the gas forms a liquid, but it does become much smaller than the gaseous volume.

نرى من الرسم أن الخط المستقيم الذي يمثل العلاقة بين درجة الحرارة والحجم لو امتد على استقامته لتقاطع مع خط درجة الحرارة عند الدرجة (-273.15 °C).والشيء الملفت للنظر أن هذا التصرف نفسه يلاحظ في أي غاز!

وتمثل هذه النقطة درجة الحرارة التي يكون لكل غاز عندها حجم يساوي الـ صفر($V = 0$) إذا لم تتكثف أو يكون لها حجم سالب عند درجات حرارة أقل، وبما أن الحجوم السالبةغير معقولة، فيجب أن تمثل أقل درجة حرارة ممكنة وتدعى درجة الصفر المطلق (Absolute Zero).

وعند هذه الدرجة التي يفترض أن يكون عندها حجم الغاز يساوي صفراً (من الناحية النظرية ولكن هذا لا يحدث في الواقع العملي حيث من المستحيل وفقاً لقانون التحويلالكتلي الذي ينص على أن الكتلة لا يمكن تحطيمها أو تخليقها)، إضافة الى ذلك فإن الغازات تتم إسالتها قبل ذلك وأحياناً تتحول الى الحالة الصلبة (كما في غاز CO_2) وبالتالي لا يمكن تطبيق قانون تشارلز – جي لوساك لأنه لم يعد غازاً.أيضاً درجة الحرارة (273 - °C) لم يتم التوصل لها عملياً، حيث أقل درجة حرارة هي درجة حرارة الهيليوم (He) السائل وهي تصل الى (-269 °C).

وفي ضوء هذا السلوك الموحد (جميع المنحنيات يحدث استكمالها حتى $V = 0$ عند درجة حرارة تساوي (- 273.15 °C) يكون من الأنسب قياس درجات الحرارة من هذه النقطة أي من ($t = -273$ °C) بدلاً من قياسها من درجة الصفر المئوي المعتاد (Celsuis Scale).

استخدم العلماء هذا السلوك للغازات كأساس لمقياس حرارة جديد، مقياس الحرارة المطلقة "مقياس كيلفن". حيث لاحظ اللورد كيلفن(1848) ، فيزيائي بريطاني، أنه عند مد خطوط مختلفة للحجم والحرارة، تعود الى الحجم zero (الخطوط المقطعة) ينتج تقاطع مشترك. وهذا التقاطع هو (-273.15 ºC). وحدد كيلفن درجة الحرارة (- 273.15 K) على أنها أقل درجة حرارة يمكن بلوغها نظرياً وسميت بالصفر المطلق. واتخذ كيلفن الصفر المطلق كنقطة بداية لمقياسه الذي يساوي تدريجه (واحد كيلفن في المقدار واحد درجة مئوية). ومقياس درجة الحرارة المطلقة ليس له علامة الدرجة كما في التدريج المئوي (°C) . وتكريماً لعمل اللورد كيلفن سدمي

وإذا أبقينا على مقدار المدى الأساسي لدرجة الحرارة على ما هو عليه في التدريج المئوي واكتفينا بإزاحة الصفر فقط فإننا نحصل على مقياس كلفن لدرجة الحرارة المطلقة (Absolute Kelvin Temperature Scale) وتصبح العلاقة بين درجة الحرارة على هذا التدريج T ودرجة الحرارة على التدريج المئوي (t) هي :

$$T = t + 273.15$$

ويرمز عادة لدرجة الحرارة على هذا التدريج المطلق بالرمز كلفن (K) نسبة الى اللورد كلفن الذي اقترح هذا المقياس بعد هذه النتيجة النظرية (1848).

وبإدخال تدريج درجة الحرارة المطلقة أسفل التدريج المئوي

يمكن استنباط علاقة بين الحجم (V) ودرجة الحرارة (T) على نمط علاقة (PV) لبويل.

وباستكمال الخطوط المستقيمة في الشكلين (١٥، ٢٥).

حتى الحجم صفر عند درجة الحرارة المطلقة (T = 0) يمكننا من كتابة العلاقات التالية :

$$V \alpha T \quad V = KT$$

$$\Rightarrow \frac{V}{T} = K$$

وتعرف هذه النتيجة بقانون جاي لوساك الذي طورها، كما تسمي أحياناً بقانون تشارلز لأنه هو الذي ابتدأها، وتنص هذه النتيجة على أنه :

(عند ثبوت الضغط يتناسب حجم كمية معينة من غاز ما تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة).
The volume of a fixed amount of gas at constant pressure is directly proportional to the absolute temperature.

وكما هو الحال في قانون بويل فإن كثيراً من الغازات تتبع القانون تقريباً **وتصبح تبعية غاز لقانون تشارلز خاصية أخرى إضافية لسلوك الغاز المثالي.**

وفي كثير من الأحيان نتعامل مع حجم كتلة معلومة من غاز عند درجتين مختلفتين من الحرارة لذلك يمكننا استخدام العلاقة العامة للحجم ودرجة الحرارة للغاز المثالي عند ثبوت الضغط في صورتها الآتية :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ or } \frac{V_1}{T_2} = \frac{T_1}{V_2}$$

و هذه العلاقة صحيحة فقط عندما يعبر عن درجة الحرارة بالمقياس المطلق.

إثبات قانون تشارلز $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ من القانون الأولي $V_1 = V_o \left(\frac{273 + t_1}{273}\right)$

عند (t_1)

$$V_1 = V_o \left(\frac{273 + t_1}{273}\right)$$

وعند درجة حرارة أخرى (t_2) يكون حجم V_2 كالآتي :

$$V_2 = V_o \left(\frac{273 + t_2}{273}\right)$$

وبقسمة (V_1) على (V_2) :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_o\left(\frac{273+t_1}{273}\right)}{V_o\left(\frac{273+t_2}{273}\right)}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\frac{273+t_1}{273}}{\frac{273+t_2}{273}}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{273+t_1}{273}\right) \times \left(\frac{273}{273+t_2}\right)$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{273+t_1}{273+t_2}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

والخضوع لقانون شارل بدقة يعني أن الغازات لن تتكثف عندما تبرد، لذلك يعتبر التكثف تصرفاً غير مثالي، وتتصرف الغازات الحقيقية أكثر فأكثر بشكل لا مثالي عند اقترابها من درجة حرارة تكثفها. وهذا يعني أن الغازات تتصرف بشكل مثالي عند درجات الحرارة العالية وضغوط منخفضة نسبياً.

س) أثبت من خلال قانون تشارلز أنه عند درجة حرارة (- 273 °C) فإن حجم الغاز يؤول الى صفر؟

$$V_1 = \left(V_o + \frac{V_o t_1}{273}\right)$$

$$V_1 = \left(\frac{273V_o}{273} + \frac{V_o(-273)}{273}\right)$$

$$V_1 = V_o\left(\frac{273-273}{273}\right)$$

$$V_1 = 0$$

أي أن انخفاض درجة الحرارة الى (273°C-) يؤدي من الوجهة النظرية الى تلاشي حجم الغاز وتعرف هذه الدرجة بالصفر المطلق وتساوي بالتحديد (273.16 °C -).

تـبـسيـط مـعـادلـة تـشـارلـز الأولـيـة $V_1 = \left(V_o + \frac{V_o t_1}{273} \right)$ بــاستعـمـال مـقـيـاس كـلـفـن :

باستعمال مقياس كيلفن أو مقياس درجة الحرارة المطلقة حيث يرمز لهذه الدرجة (K) لتمييزها عن الدرجة المئوية (C) والعلاقة بين المقياسين :

$$°K = °C + 273$$
$$°C = °K - 273$$

وبتعويض المعادلة (°K = °C + 273) في المعادلة : $V_1 = \left(V_o + \frac{V_o t_1}{273} \right)$ نحصل على :

$$V_1 = \left(V_o + \frac{V_o \, (K - 273)}{273} \right)$$

$$V_1 = \left(\frac{273 V_o + V_o (K - 273)}{273} \right)$$

$$V_1 = \left(\frac{273V_o + V_o K - 273V_o}{273} \right)$$

$$\Rightarrow V_1 = \frac{V_o K}{273}$$

وهي العلاقة المبسطة لقانون تشارلز الأولي. وعليه فإن مضاعفة درجة الحرارة المطلقة يؤدي الى مضاعفة حجم الغاز.وفي علاقة تشارلز فإنه لا بد من تحويل درجة الحرارة الى كيلفن. ومن الملائم أيضاً عند استعمال الغازات أن يكون لدينا نقطة مرجع. ونقطة المرجع المألوفة بالنسبة للغازات هي

(273.15 K) أي (0 °C) و (1 atm).ويعرف هذان الشرطان بدرجة الحرارة، والضغط القياسيين بـ (STP).

الحيـود عن قـانـون تـشارلـز

بالنسبة لأي غاز حقيقي، عند ضغوط عالية، وعند درجات حرارة قريبة من نقطة السيولة، فإنه يلاحظ حيوداً عن قانون تشارلز. وقرب نقطة السيولة يكون الحجم الملاحظ أقل من ذلك المتوقع من قانون تشارلز.

تـطـبـيـقـات على قـانـون تـشا رلـز

مـثـال (٥١)

يبلغ حجم كمية معينة من غاز ما (22.4 L) عند ضغط يساوي (1 atm) ودرجة حرارة تساوي (0 °C)، ما حجم نفس الكمية عند نفس الضغط ، وعند درجة حرارة الغرفة (25 °C).

الحـل

لحل هذه المسألة نضع جدولاً يتضمن الحالة الإبتدائية و النهائية:

	الحالة الابتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
T	0 °C = 273 K	25 °C = 298 K
V	2.24 L	V_2
P	constant	constant
n	constant	constant

بتطبيق علاقة تشارلز :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$V_2 = 2.24\ L \left(\frac{298\ K}{273\ K} \right)$$

$$V_2 = 2.445\ L$$

ويمكن حل المسألة من خلال قانون تشارلز اللفظي الذي يبين العلاقة الطردية بين الحجم ودرجة الحرارة، وبما أن درجة الحرارة قد زادت (من $0\ ^{\circ}C$ الى $25\ ^{\circ}C$)، بالتالي فإن الحجم النهائي (V_2) يزيد، ولكي يزيد تضرب قيمته الأولية (V_1) بنسبة تزيد عن الواحد، ولا تزيد عن الواحد إلا إذا قسمت درجة الحرارة العليا (T_2) على درجة الحرارة الدنيا (T_1) أي $\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$:

$$V_2 = V_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

(ratio of temperature that increase in volume)

$$V_2 = 2.24\ L \left(\frac{298\ K}{273\ K}\right)$$

$$V_2 = 2.445\ L$$

مثال (٦١)

ما الحجم النهائي (V_2) لعينة من غاز حجمها الإبتدائي (V_1) يساوي $650\ cm^3$ عند $25\ ^{o}C$ إذا سخنت الى $400\ ^{o}C$ (مع ثبات الضغط).

الحل

بتطبيق علاقة تشارلز :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\frac{650\ cm^3}{(25 + 273)} = \frac{V_2}{(400 + 273)}$$

$$\frac{650\ cm^3}{298\ K} = \frac{V_2}{673\ K}$$

$$V_2 = 650\ cm^3 \left(\frac{673\ K}{298\ K}\right)$$

$$V_2 = 1467.95\ cm^3$$

ويمكن تطبيق العلاقة اللفظية لتشارلز في حل هذه المسألة :

فبما أن الحرارة ارتفعت فبالمقابل فإن الحجم النهائي (V_2) سيكون أكبر من الحجم الإبتدائي عند درجة الحرارة الأقل. لذلك للحصول على الحجم النهائي فإننا نضرب الحجم الإبتدائي (V_1) بكسر ناتجه أكبر من الواحد (temperature ratio)، أي بقسمة درجة الحرارة الكبرى على درجة الحرارة الصغرى.

$$V_2 = V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 650\ cm^3 \times \left(\frac{400 + 273\ K}{25 + 273\ K}\right)$$

$$V_2 = 1467.95\ cm^3$$

مثـال (٧١)

بالون حجمه 2 L عند درجة حرارة 25 ºC فإذا أخذ الى الخارج في أيام البرد القارص حيث كانت درجة الحرارة (- 30 ºC)، فكم سيصبح حجم البالون إذا كان الضغط داخل البالون ثابت.

الحـل

بتطبيق قانون تشارلز :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 2\ L\left(\frac{(-30 + 273)}{(25 + 273)}\right)$$

$$V_2 = 2\ L\left(\frac{243\ K}{298\ K}\right)$$

$$V_2 = 1.63\ L$$

مثال (٨١)

عند أي درجة حرارة (T_2) ستشغل عينة من غاز حجمها النهائي (V_2) يساوي $(0.6\ dm^3)$ تحت ضغط قدره $(1000\ Pa)$ إذا كانت تشغل حجماً ابتدائياً (V_1) قدره $(0.3\ dm^3)$ عند درجة الحرارة (T_1) $(25\ ^oC)$ وضغط $(1000\ Pa)$

الحل

....
....
....
....
....
....
....

قـانـون جـاي – لـوسـاك لـلـحجوم المـتـحدة

Gay-Lussac's Law of Combining Volumes

العلاقة بين أحجام الغازات باستخدام المعادلات

تستخدم المعادلة الكيميائية التي تدل على تفاعل أو إنتاج مادتين أو أكثر في الحالة الغازية للدلالة على أحجام الغازات التي تشارك في التفاعل وهناك علاقة بين الأحجام وبين عدد الجزيئات المشار إليها في المعادلة حيث يمكن تعيين الأحجام دون الرجوع الى كتل الغازات المتفاعلة.

ولقد اعتبرنا في الجزء السابق أنه، عندما تخلط غازات، فإنها لا تتفاعل مع بعضها.

ولكنها أحياناً تتفاعل. فمثلاً عندما تمرر شرارة خلال خليط من غازي الهيدروجين، والأكسجين فإن التفاعل يحدث ليكون ماء في الحالة الغازية.

$$2H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{شرارة}} 2H_2O(g)$$

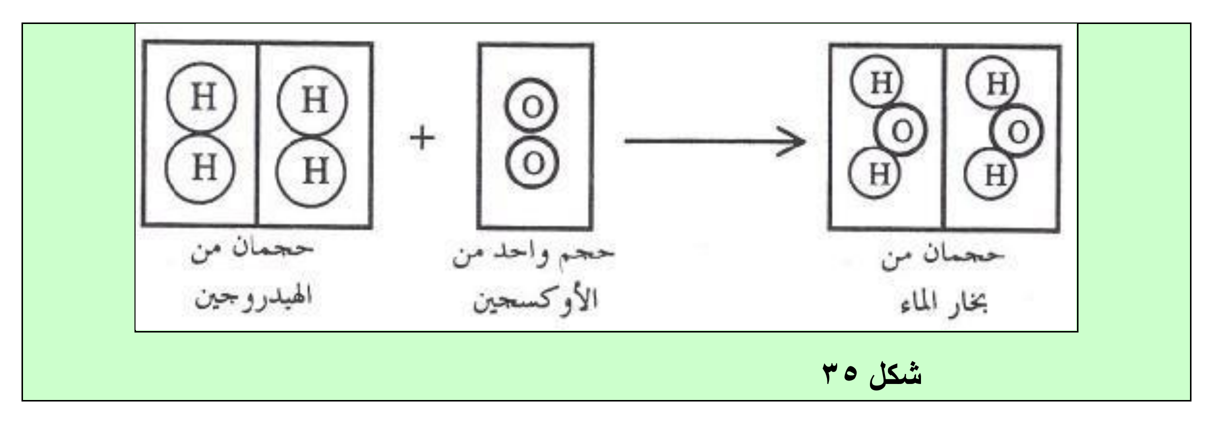
وبالمثل فإنه عندما يعرض خليط من الهيدروجين والكلور الى ضوء فوق بنفسجي، فإن تفاعلاً يحدث ويتكون غاز كلوريد الهيدروجين.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{\text{ضوء فوق بنفسجي}} 2HCl(g)$$

ويلاحظ في أي من مثل هذا التفاعل الذي يتضمن غازات، عند درجة حرارة وضغطثابتين، أن الحجوم التي تتفاعل فعلاً من الغازات المنفردة تكون مضاعفات بسيطة لبعضها البعض.

مـثـال تـوضيحي (٩١) كمثال مميز فإنه بالنسبة للتفاعل بين الهيدروجين والأكسجين لتكوين الم اء يتفاعل حجم انمـن الهيد دروجين (H_2) مـع حجـم واحـد مـن الأكـسجين(O_2) لتكـوين حجـم ين مـن بخـار

الماء(H_2O) كما في الشكل (٣٥)



شكل ٣٥

وتكون معادلة التفاعل كالتالي :

$$2\,H_2(g) \quad + \quad O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$$

$$2\ \text{Volumes} + 1\text{Volume} \longrightarrow 2\ \text{Volumes}$$

ومن السهل فهم قانون غاي – لوساك ، **حيث أن حجوم المواد المتفاعلة والناتجة الغازيةتحدث بنفس نسب عوامل المعادلة الموزونة.** وعندما تكون وحدة الحجم هي (L) يلزم (2 L) من الهيدروجين لكل (1 L) من الأكسجين لينتج (2 L) من الماء :

$$2H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{شرارة}} 2H_2O(g)$$

2 L   1L   2 L

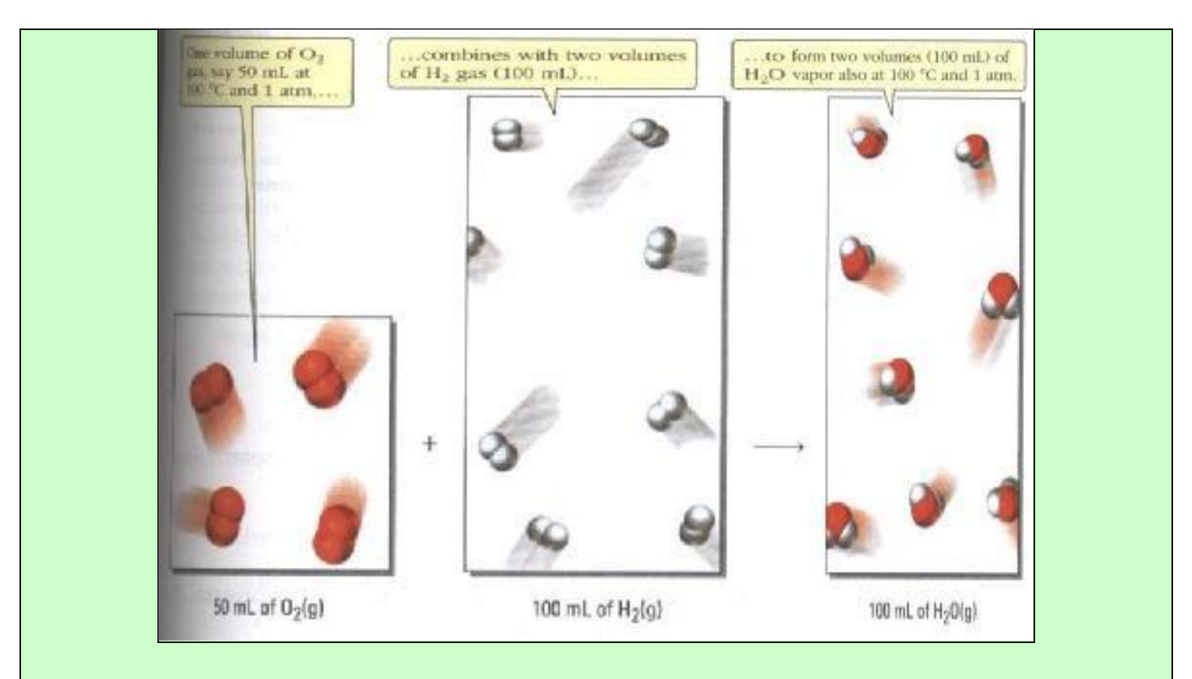


Fig. 54 : Law of combining volumes. When gases at the same temperature and pressure combine with one another, their volumes are in the ratio of small whole numbers.

مـثـال تـوضيحـي (٠٢)

عند اتحاد الكلور (Cl_2) مع الهيدروجين (H_2)، فإن كلوريد الهيدروجين الناتج HCl يحتوي على نفس الأعداد من ذرات الهيدروجين والكلور. و هذه الأعداد من الذرات جاءت من غازي الهيدروجين والكلور. وحسب قانون أفوجادرو فإن لهذه الأعداد من ذرات الهيدروجين أو ذرات الكلور حجوماً متساوية.وفي التفاعل بين الهيدروجين والكلور، فإن كل لتر من الهيدروجين يتطلب ب (1 L) من الكلور، ويتكون (2 L) من كلوريد الهيدروجين :

$$H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{\text{ضـ وءفـ وقـ بنفسـ جي}} 2HCl(g)$$

1 L 1 L 2 L

ويدعم هذا القول قانون جاي لوساك حيث أن حجم معين من الهيدروجين يحتاج الى نفس الحجم من الكلور كما أن ذلك يدعم القول بأن الهيدروجين يتكون من ذرات عددها (٢) أي ثنائي الذرية، وكذلك غاز الكلور.

فلو افترضنا أن الهيدروجين أحادي الذرية وكذلك الكلور أحادي الذرية، فإن لتراً واحداً من الهيدروجين (به نفس العدد من الذرات كما هو في الكلور) يتفاعل مع لتر واحد من الكلور والناتج هو لتر واحد من كلوريد الهيدروجين، وهذا يخالف الواقع حيث أن غاز كلوريد الهيدروجين الناتج حجمه (2 L) وهذا لا يحدث إلا إذا كان الهيدروجين والكلور ثنائي الذرية، بحيث يعطي عند التفاعل (2 L) من كلوريد الهيدروجين.

مـثـال تـوضيحي (١٢)

حجم واحد من النيتروجين يمكن أن يتفاعل مع ثلاثة حجوم من الهيدروجين ليكون حجمين من الأمونيا

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

1 volume + 3 volumes ⟶ 2 volumes

مـثـال تـوضيحي (٢٢)

حجم واحد من الميثان يتفاعل مع (يحترق في) حجمين من الأكسجين ليعطي حجم واحد من ثاني أكسيد الكربون وحجمين من البخار

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O$$

1 volume + 2 volumes ⟶ 1volume + 2 volumes

مـثـال تـوضيحي (٣٢)

كبريت (صلب) يتفاعل مع حجم واحد من الأكسجين ليشكل حجم واحد من ثاني أكسيد الكبريت :

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

1 volume ⟶ 1volume

مـثـال تـوضيحـي (٤٢)

أربعة أحجام من الأمونيا تحترق في خمس حجوم من الأكسجين لينتج أربعة حجوم من أكسيد النيتريك وستة حجوم من البخار:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

4 volumes + 5 volumes ⟶ 4 volumes + 6 volumes

مـثـال تـوضيحـي (٥٢)

$4NH_3(g)$ +	$3O_2(g) \rightleftarrows$	$2N_2(g)$	+ $6H_2O(g)$
4 molecules	3 molecules	2 molecules	6 molecus
4 Volumes	3 Volumes	2 Volumes	6 Volumes
4 L	3 L	2 L	6 L

ويجب أن نعترف أن حسابات حجم الغاز تتطلب معلومات أكثر مثل : معرفة ظروف الحرارة والضغط (أو فرضها) لمعرفة أي المواد موجود في حالة غازية ، معرفة صيغ هذه الغازات التي تدل على العدد الصحيح للذرات في جزيئات الغاز.فمثلاً إذا قيست أحجام الغازات المتفاعلة والغازات الناتجة عن التفاعل في المعادلة السابقة عند الضغط الجوي ولكن عند درجة حرارة أعلى من 100 °C، فإن 7 وحدات حجم من المواد المتفاعلة ($4NH_3 + 3O_2$) تؤدي الى الحصول على 8 وحدات حجم من المواد الناتجة (بخار $2N_2 + 6\ H_2O$) ، بينما عند الظروف القياسية (0 °C) نجد أن 8 حجم من بخار الماء يتكثف ليشغل حجماً يمكن التغاضي عنه وقدره (0.005) بنفس الوحدات،

من الماء في حالة السائل، ولذا فإن حجم ($4\ NH_3 + 3\ O_2$) تؤدي الى الحصول على 2 وحدات حجم ($2N_2$) من النواتج في الحالة الغازية.

وقد قام العالم غاي- لوساك ، وكان مهتماً بدراسة المناطيد، بدراسة المؤثرات على حجم الغاز وخواص الغازات. وقد توصل غاي- لوساك (1809) الى قانون الحجوم المدمجة (المتحدة) أو المضافة (Combining Volumes) والذي ينص على أنه :

" عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين فإن حجوم الغازات المتفاعلة والناتجة مع بعضها البعض تكون بنسب عددية بسيطة"

أو بعبارة أخرى :

عند ضغط، ودرجة حرارة معينتين، فإن الغازات تتحد بنسبة بسيطة من حيث الحجم، ويحمل حجم أي متفاعل غاز بأي الخاص لذلك صحيحة عددية نسبة غازي منتج At constant temperature and.

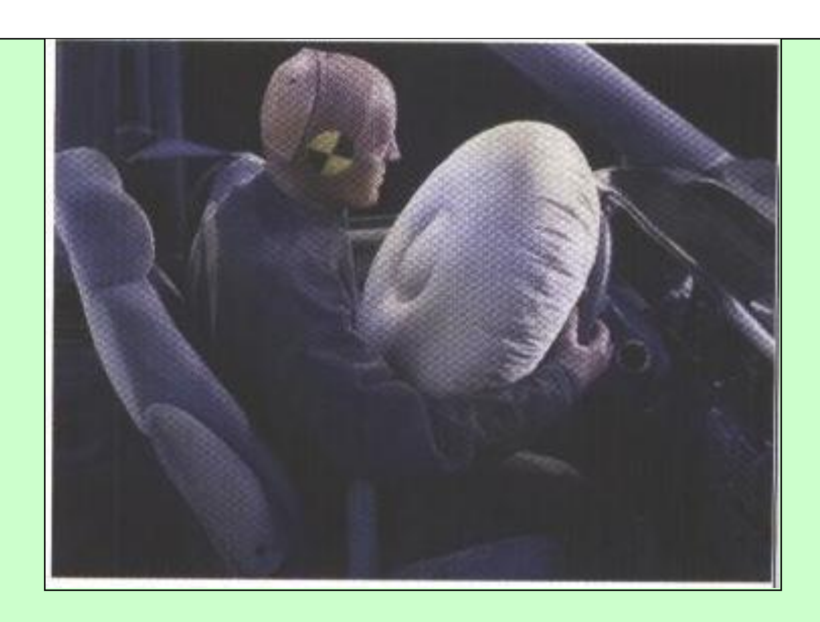


Fig. 55 : Automobile air bags are inflated with N_2 gas produced by decomposition of sodium azide



Fig. 56 : The nitrogen gas formed in the rapid reaction :
$2NaN_3(s) \xrightarrow{decomposition} 2Na(s) + 3N_2(g)$
sodium azide
fills an automobile air bag during a collision. The air bag fills within 1/20th of a second after a front nt collision.
The rapid decomposition of sodium azide, NaN_3, results in the formation of a large volume of nitrogen gas. The reaction is triggered electrically in this air bag.

تـطـبـيـقـات عـلـى قـانـون جـاي – لـوسـاك لـلـحـجـوم الـمـتـحـدة

مـثـال (٦٢)

ما هو حجم الأكسجين (STP) اللازم لاحتراق ($4.5\ dm^3$) من البيوتان (C_4H_{10}) ، احتراقاً كاملاً ، عند STP؟ (**البيوتان هو الوقود المستعمل في ولاعة السجائر**).

الحل

نكتب معادلة كيميائية متوازنة :

$$2C_4H_{10} + 13O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 10H_2O$$

ومن الحجم المولاري فإن :

$1mol\ C_4H_{10} \longrightarrow 22.4\ dm^3$

$n\ C_4H_{10} \longrightarrow 4.5dm^3$

$$n\ C_4H_{10} = 1mol \times \left(\frac{4.5\ dm^3}{22.4\ dm^3} \right)$$

$$n\ C_4H_{10} = 0.201mol$$

ثم نحسب عدد مولات الأكسجين فمن المعادلة :

$2\ mol\ C_4H_{10} \longrightarrow 13\ mol\ O_2$

$0.201\ mol \longrightarrow n\ O_2$

$$\Rightarrow n_{O_2} = \frac{0.201\ mol\ C_4H_{10} \times 13\ mol\ O_2}{2\ mol\ C_4H_{10}} = 1.31\ mol\ O_2$$

ولحساب حجم O_2 نستعمل الحجم المولاري للغاز عند STP

$1mol\ O_2 \longrightarrow 22.4\ dm^3$

$1.31\ mol\ O_2 \longrightarrow VO_2$

$$V_{O_2} = \frac{1.31mol\ O_2 \times 22.4\ dm^3\ O_2}{1mol\ O_2}$$

$V_{O_2} = 29.3\ dm^3\ O_2$

مثال (٧٢)

يحتوي منظف مصاريف المياه " درانو" قطعاً صغيرة من الألومنيوم الذي يتفاعل مع NaOH (المكون الرئيس لهذا الصنف) لينتج فقاعات من الهيدروجين. ويفترض أن هذه الفقاعات قد صممت لإثارة المزيج والإسراع في تأثيره. ما هو حجم الهيدروجين (cm^3) عند (STP) الذي سيتم اطلاقه عند إذابة 0.15 g من Al، علماً بأن : (الكتلة الذرية لمول من Al = 27 g/mol).

الحل

معادلة التفاعل :

$$2Al + 2OH^- + 2H_2O \longrightarrow 3H_2 \uparrow + 2AlO_2^-$$

نحول وزن Al الى مولات حيث :

$$n_{Al} = \frac{m\ Al}{Aw\ Al}$$

$$n_{Al} = \frac{0.150}{27} = 5.56 \times 10^{-3}\ \text{mol of Al}$$

ومن المعادلة فإن :

$$2\ \text{mol Al} \longrightarrow 3\ \text{mol } H_2$$

$$5.56 \times 10^{-3}\text{mol Al} \longrightarrow nH_2$$

$$nH_2 = \frac{5.56 \times 10^{-3}\ \text{mol Al} \times 3\text{mol } H_2}{2\ \text{mol Al}}$$

$$nH_2 = 8.34 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

ومن المعلوم أن حجم مول واحد من H_2 عند STP = $22.4\ dm^3$

وبالتالي فإن :

$$1\text{mol } H_2 \longrightarrow 22.4\ dm^3$$

$$8.34 \times 10^{-3}\ \text{mol } H_2 \longrightarrow V\ H_2$$

$$V_{H_2} = \frac{8.34 \times 10^{-3}\ \text{mol } H_2 \times 22.4\ dm^3}{1\text{mol } H_2}$$

$$V_{H_2} = 0.187\ dm^3\ H_2$$

$$V_{H_2} = 187\ cm^3\ H_2$$

where $1\ dm^3 = 1000\ cm^3$

ثـالـثـا : الـعـلاقـة بـين الحجم (V) و الـكـمـيـة (n)

The Quantity –Volume Relationship قـانـون غـاي - لـوسـاك

وقـانـون أفـوجـا درو (1811)

نلاحظ أنه كلما أضفنا مزيداً من الغاز للبالونات أو لإطار سيارة فإنه تزداد أحجامها، مما يدعونا للاستنتاج أن العوامل المؤثرة على حجم الغاز ليست فقط الضغط (قانون بويل) ودرجة الحرارة (قانون تشارلز) بل كمية الغاز(n) أيضاً.

وبعد التوصل الى قانون الحجوم المدمجة لغاي لوساك بفترة قصيرة (بضع سنوات – عام 1811) قام العالم أفوجادرو (Amadeo Avogadro) بتفسير ملاحظات غاي- لوساك وذلك بأن اقترح ما يعرف بفرضية أفوجادرو Avogadro's Hypothesis حيث أن وجود نسب بسيطة بين الحجوم المتحدة للغازات يؤدي الى الاقتراح بأنه توجد علاقة بسيطة بين حجم الغاز، وعدد جزيئاته.

وتنص فرضية (postulation) أفوجادرو (مبدأ أفوجادرو) التي اقترحها عام (1811) :

" عند نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة تحتوي الحجوم المتساوية (V) من الغازات المختلفة على نفس العدد من الجزيئات (N) (أو الذرات في حالة الغازات وحيدة الذرة) ".

Avogadro postulated that :

At the same temperature and pressure, equal volumes of all gases contain the same number of molecules

وكثير من التجارب أظهرت أن فرضية أفوجادرو (Avogadro's hypothesis) دقيقة في حدود خطأ بحوالي (±2 %) وذلك التعبير يعرف الآن بقانون أفوجادرو (Avogadro's Law).

وهذا القانون لا يعني أن تكون حجوم الجزيئات نفسها متساوية ولكنها تدل على **أن الغازات إذا تساوت حجومها تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة، كان عدد جزيئاتها متساوياً** ولا بأس من اختلاف حجوم الجزيئات نفسها على حساب الفراغ الكائن بينها.وتقع أهمية هذا القانون في أنه يساعد على تتبع التغيرات في عدد الجزيئات التي تحدث أثناء تفاعل كيميائي، وذلك بقياس التغيرات في الحجم الكلي (أو الضغط).

ولا تكون هذه العلاقة صحيحة إلا إذا قيست كمية الغاز بعدد المولات.

مثال توضيحي (٨٢)

عدد الجزيئات في 5 mol من غاز H_2 = عدد الجزيئات الموجودة في 5 mol من غاز (O_2). بينما عدد الجزيئات من غاز H_2 في كمية من 5 g $\neq$ عدد الجزيئات من غاز الأكسجين (O_2) في كمية 5 g ، بسبب أن عدد المولات في كلا الكميتين مختلف :

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{Mw_{H_2}} = \frac{5\ g}{2 \times 1\ g\ mol^{-1}} = 2.5\ mol$$

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{5\ g}{2 \times 16\ g\ mol^{-1}} = 0.156\ mol$$

$$\Rightarrow n_{H_2} \neq n_{O_2}$$

$$\Rightarrow N_{H_2} \neq N_{O_2}$$

ويمكن أن يصاغ قانون أفوجادرو كالتالي

(إن حجم الغاز عند درجة حرارة وضغط ثابتين يتناسب طردياً مع عدد المولات للغازات).

Avogadro's Law can also be stated as follows :

At constant temperature and pressure, the volume, V, occupied by a gas sample is directly proportional to the number of moles, n, of gas

$V \alpha n$ $V = K n$

$$\frac{V}{n} = K \qquad \text{(constant P, T)}$$

وهذا معناه أن مضاعفة عدد المولات يضاعف حجم الغاز عند نفس الظروف من الحرارة والضغط.

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

أو

$$V_1 = \frac{n_1 V_2}{n_2}$$

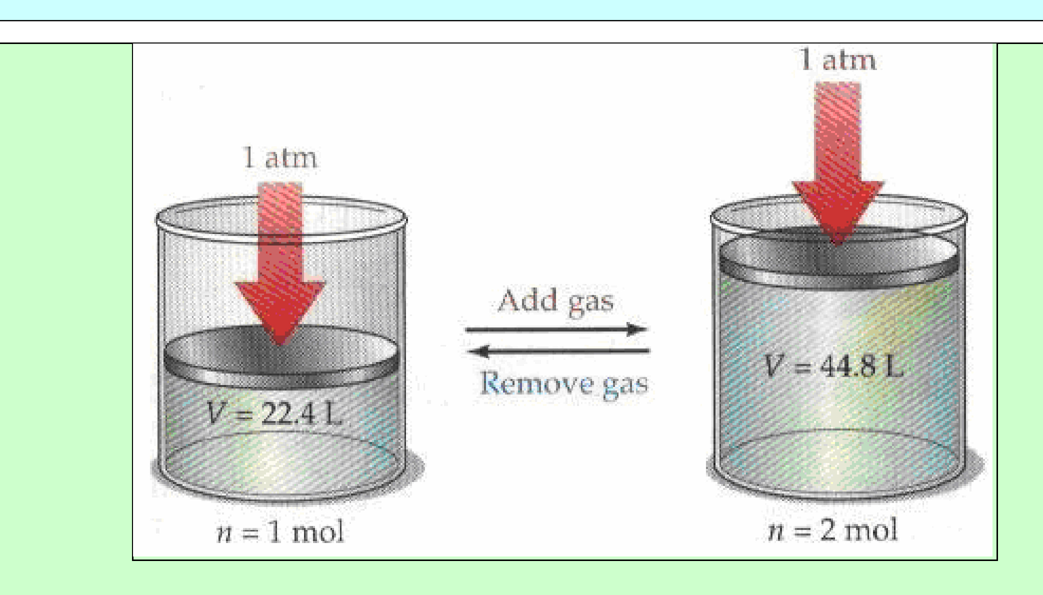


Fig. 57 : Avogadro's law. At constant T and P, the volume of an ideal gas increases proportionately as its molar amount increases. If the molar amount is doubled, the volume is doubled. If the molar amount is halved, the volume is halved.

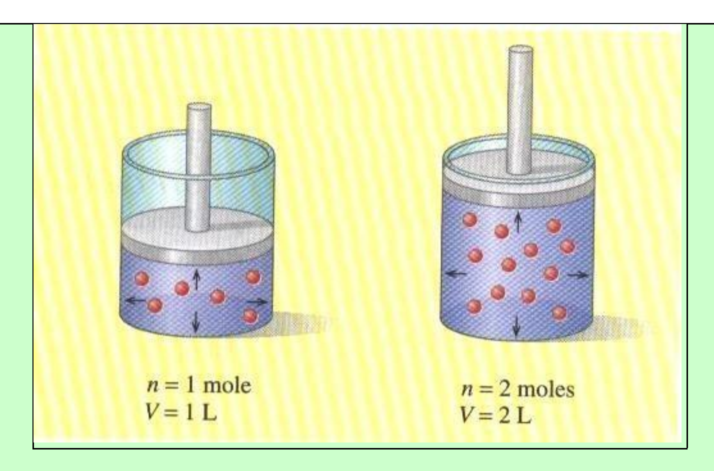


Fig. 58 : Avogadro's law : The volume of a gas is directly related to the number of moles of the gas. If the number of moles is doubled, the volume must double at constant temperature and pressure.

وبفرض وجود غازين مختلفين (A, B) تحت الضغط ودرجة الحرارة نفسها فإن المعادلة $V = K n$ تكون الآتي:

$$V_A = K.\, n_A$$
$$V_B = K.\, n_B$$

حيث أن (V_A, V_B) تمثل حجوم الغازين (A, B) على التوالي للكميات (n_A, n_B)

ولو فرضنا أن عدد مولات الغازين متساوية فإن : $n_A = n_B$

وتحت نفس الضغط ودرجة الحرارة وجد أفوجادرو بأن حجوم الغازين (A, B) تتساوى

أي أن:

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{K.\, n_A}{K.\, n_B} = 1$$

$$\Rightarrow V_A = V_B$$

أي أن :

تحتوي المولات المتساوية العدد من الغازات المختلفة على الحجم نفسه عند تساوي الضغط ودرجة الحرارة.

تـفـسير قـانـون جـاي لـوساك مـن مـبـدأ أفـوجـادرو

مـثـال تـوضيـحي (٩٢) عندما يتحد الهيدروجين مع الكلور، فإنه يمكن، بواسطة التحليل الكيميائي، إثبات أنكلوريد الهيدروجين الناتج، يحتوي أعداداً متساوية من ذرات الهيدروجين، والكلور. وهذه

الأعداد المتساوية من ذرات (H, Cl)، تأتي من الجزيئات الأصلية لغاز الهيدروجين، وغاز الكلور. وإذا اعتبرنا أن كلاً من جزيئات الهيدروجين، والكلور ثنائية الذرة، فإنه يلزم أعداداً متساوية من جزيئات الهيدروجين والكلور بالنسبة للتفاعل. وطبقاً لمبدأ أفوجارو، فإن هذه تشغل حجوماً متساوية، متسقة بذلك مع الملاحظة، بأن الحجوم المتحدة من غازي الهيدروجين والكلور تكون متساوية.

ويمكن إثبات الإفتراض بأن جزيئات الهيدروجين، والكلور، هي ثنائية الذرية، يكون مفضلاً على أحادية الذرية، كما يلي :إذا كان الهيدروجين أحادي الذرية، أي يتكون من ذرات (H) فردية، وإذا كان الكلور أيضاً أحادي الذرية، فإن (1 L) من الهيدروجين (ذرة n) سوف يتحد مع (1 L) من الكلور (ذرة n) ليعطي (1 L) من غاز (HCl) (جزيئ n) . ويكون ذلك متعارضاً مع الملاحظة بأن حجم (HCl) المتكون يكون مرتين قدر الحجم المتفاعل من الهيدروجين أو من الكلور. ومن الضروري حينئذ أن تكون جزيئات الهيدروجين وكذلك الكلور أكثر تعقيداً من أحادية الذرة. وإذا كان الهيدروجين، وكذلك الكلور ثنائي الذرية فإن (1 L) (جزيء n أو ذرة 2n) سوف يتحد مع (1 L) من الكلور (جزيء n أو ذرة 2n)، لتكوين (2 L) من كلوريد الهيدروجين (2n جزيء). ويتفق ذلك مع التجربة[١].

وطبقاً لما أعلن لأول مرة بواسطة ستانيسلاو كانيزارو (1858) فإنه يمكن استخدام مبدأ أفوجادرو كأساس لتحديد الأوزان الجزيئية. وإذا احتوى غازان عند نفس درجة الحرارة والضغط على نفس العدد من الجزيئات في حجمين متساويين، فإن كتلتي الحجمين

المتساويين تعطى مباشرة الكتل النسبية للنوعين من الجزيئات. فمثلاً عند (STP) يلاحظ أن (1 L) م غاز (X)، يزن (0.0900 g)، بينما يزن (1 L) من الأكسجين (1.43 g). وحيث أن عدد الجزيئات هو نفسه في كلتي العينتين، فإنه طبقاً لمبدأ أفوجادرو، يجب أن يكون كل جزيء (X) أثقل من كل جزيء أكسجين بمقدار (0.0900/1.43) أو (0.0630) مرة. ونظراً لأن لجزيء الأكسجين ثنائي الذرية وزناً جزيئياً قدره (32.00 amu)، فإن الوزن الجزيئي للغاز X يكون (0.0630) مرة مثل (32.00) أو (2.016 amu).

وقد أثبتت التجارب أن : 22.414 L (أو اختصاراً 22.414 L) من أي غاز عند درجة الصفر المئوي 0 °C وضغط جوي واحد (1 atm) تحوي 6.023×10^{23} من جزيئات أو ذرات الغاز (وهذا العدد يعرف بعدد أفوجادروN_A). أي أن المول من أي غاز عند (STP) يشغل حجماً قدره 22.414 L ويعرف ذلك بالحجم المولاري للغاز.

---

(١) اعتقد دالتون بأن الماء يحتوي على (H) واحدة لكل (O). وكان من الممكن تصحيح هذا الخطأ عن طريق الإستنتاج التالي : يتفاعل حجمان من الهيدروجين مع حجم من الأكسجين لتكوين حجمين من الماء في الحالة الغازية، وحيث أن حجماً واحداً من الأكسجين يعطي حجمين من الماء، فإن جزيء الأكسجين يجب أن يحتوي عدداً زوجياً من ذرات الأكسجين. وإذا كان الأكسجين مثل الهيدروجين ثنائي الذرة، فإن الحقيقة بأن حجمين من الهيدروجين يلزمان لكل حجم من الأكسجين، تنطوي بداهة على أن جزيء الماء يحتوي على عدد من ذرات الهيدروجين ضعف عدد ذرات الأكسجين.

الحجم المولي أو المولاري (Molar Volume) :

وفق مبدأ أفوجادرو فإن المول من أي غاز يشغل الحجم نفسه عند درجة حرارة وضغط معينين. وقد وجد بالتجربة أن متوسط الحجم الذي يحتله مول واحد من غاز عند STP هو 22.414 dm^3 (وهو نفسه بوحدة اللتر)، وهذا هو الحجم المولاري (Molar Volume) لغاز مثالي عند (STP) . أما بالنسبة للغازات الحقيقية فإن الحجم المولاري يتراوح حول هذا المتوسط.

حجم مول واحد من أي غاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط يسمى بالحجم المولي أو الحجم المولاري (Molar Volume) ويساوي 22.414 L أو اختصاراً 22.4 L عندSTP the standard molar volume of an ideal gas is taken to be 22.414 liters per moleat STP

جدول ٤١ : الحجوم المولارية لغازات عند نفس درجة الحرارة والضغط.

Gas	الغاز	Formula الصيغة	g/mol	الحجم المولاري القياسي Standard Molar Volume, V_m (L/mol)	الكثافة* Density at STP (g/L)
Ideal Gas	**الغاز المثالي**			**22.414**	
Oxygen	**أكسجين**	**O_2**	**32.00**	**22.394**	**1.429**
Nitrogen	**نيتروجين**	**N_2**	**28.01**	**22.404**	**1.250**
Hydrogen	**هيدروجين**	**H_2**	**2.02**	**22.428**	**0.090**
Helium	**هيليوم**	**He**	**4.003**	**22.426**	**0.178**
Neon	**نيون**	**Ne**	**20.18**	**22.425**	**0.900**
Argon	**آرجون**	**Ar**	**39.95**	**22.393**	**1.784**
Carbon dioxide	**ثاني أكسيد الكربون**	**CO_2**	**44.01**	**22.256**	**1.977**
Ammonia	**نشادر(أمونيا)**	**NH_3**	**17.03**	**22.094**	**0.771**
Chlorine	**كلور**	**Cl_2**	**70.91**	**22.063**	**3.214**

Deviations in standard molar volume indicate that gases do not behave ideally.
*** Experimentally determined densities of several gases at standard temperature and pressure.**

حساب الحجم المولاري :

الحجم المولاري(V_m) لعينة – أي عينة ليست فقط غازاً – هو الحجم المشغول (Volume Occupied) مقسوماً على عدد المولات (n) من الذرات، الجزيئات، أو الوحدات الصيغية (Formula Units) :

$$\text{Molar Volume} = \frac{\text{Volume Occupied}}{\text{Number of Moles}}$$

$$V_m = \frac{V}{n}$$

نلاحظ ، أنه بغض النظر عن ماهية الغاز، فإن الحجوم المولارية تقريباً جميعها متشابهة. والاختلافات صغيرة تحت الظروف العادية :

(Differences are Small Under Normal Conditions)

وتصبح أصغر كلما انخفض ضغط الغاز

.(Become Smaller as the Pressure of the Gas is Reduced)

ونرى أن الحيود الأعظم يحدث بالنسبة للغازات سهلة الإسالة إلى أبعد حد، مثل الكلور، وثاني أكسيد الكربون.

ويمكن الحصول على القيم للحجوم المولارية في الجدول (٤١) من قياسات تجرى على غازات عند درجات حرارة مرتفعة، وضغوط منخفضة (حيث يكون سلوك الغاز تقريباً مثالياً الى حد كبير)، وذلك بالإستكمال الى (STP) باستخدام قانوني بويل، وتشارلز.

مثال (٠٣)

يشغل مول واحد من غاز حجماً قدره (27.0 L) وكثافته (1.41 g/L) عند ضغط ودرجة حرارة معينين. ما هو الوزن الجزيئي للغاز؟ وما كثافة الغاز عند STP؟

الحل

ج) الوزن الجزيئي = 38.1 g/mol، الكثافة عند STP = 1.70 g/L

مثال (١٣)

احسب كتلة جزيء الأكسجين (O_2) عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة.

$(P = 760\ mmHg, T = 273\ K)$

الحل

$$n = \frac{N}{N_A} \Rightarrow \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{N}{N_A}$$

$$m_{O_2} = \frac{Mw_{O_2} \times N}{N_A} = \frac{32\ g\ mol^{-1} \times 1\ molecule}{6.023 \times 10^{23}\ molecules\ mol^{-1}} = 5.31 \times 10^{-23}\ g$$

مثال (٢٣)

يبلغ حجم مول واحد من غاز ما $(V_1 = 10\ L)$ عند ضغط محدد ودرجة حرارة محددة ،

فما حجم (V_2) عشر مولات $(n_2 = 10\ moles)$ من هذا الغاز عند نفس الظروف؟

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

$$V_2 = 10\ L \left(\frac{10\ mol}{1\ mol}\right) = 100\ L$$

مثال (٣٣)

ما الحجم المولي (V_2) لغاز الأكسجين (O_2) عند درجة حرارة الغرفة $(T_2 = 25\ °C)$

علماً بأن حجم مول منه عند الظروف القياسية (STP) يساوي $(V_1 = 22.4\ L)$،

والظروف القياسية هي : $(P = 1\ atm, T = 273\ K)$

الحـل

المطلوب هنا حجم واحد مول من غاز الأكسجين (V_m) عند $298\ K\ (25\ ^oC)$ ، ومن المعلوم أن حجم واحد مول من أي غاز عند درجة حرارة $(0\ ^oC = 273\ K)$ يساوي $22.4\ L$، وبتطبيق قانون تشارلز فإن :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_m}{T_2}$$

$$\frac{22.4\ L}{273\ K} = \frac{V_m}{298\ K}$$

$$V_m = 22.4\ L \left(\frac{298K}{273K}\right)$$

$$V_m = 24.45\ L$$

رابعا : الـعلاقـة بـين الـضغط ودرجة الحرارة (قـانـون الحجم الـثـابـت)

P-T Relationship

The Constant Volume Law

قـانـون غـاي لـوسـاك (قـانـون آمـونـتـونـز)

Amonton's Law (170[illegible])

إذا سخن حجم معين من غاز في إناء مغلق ثابت الحجم (صلب مثلاً) فإن الحجم في هذه الحالة لا يتمدد، ولكن سوف تتحرك جزيئاته أكثر مما كانت عليه في الحالة السابقة ويزداد التردد وشدة الضربات مع الجدار أو مع جزيء آخر (Violent Collisions) ويعني ذلك أن الضغط سوف يزداد ويعبر عن تلك بالعلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الحجم.

ويمكن التعبير عن هذه العلاقة بما يلي :

" يتناسب ضغط (P) كتلة معينة من غاز تناسباً طردياً مع درجة حرارتها المطلقة (T) عند ثبوت الحجم".

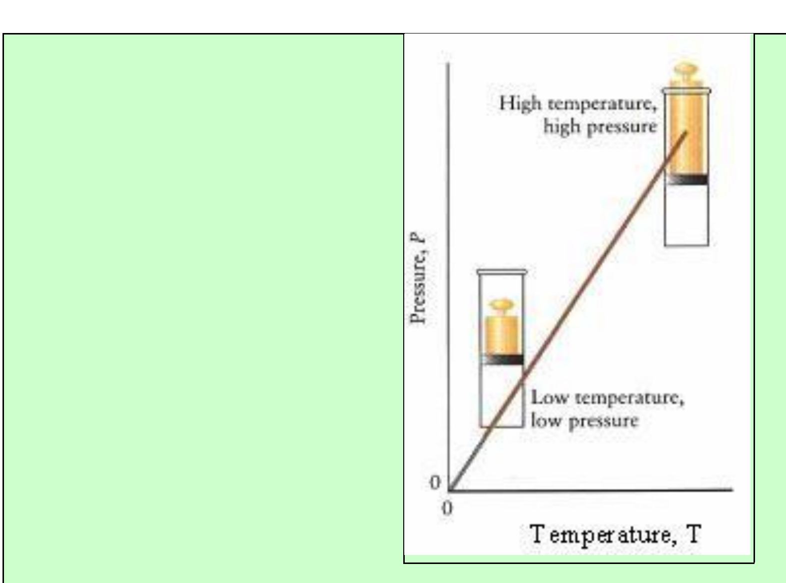


Fig. 59 : The pressure of a fixed amount of gas in a vessel of constant volume is proportional to the absolute temperature. The pressure extrapolates to 0 at T = 0 on the Kelvin scale.

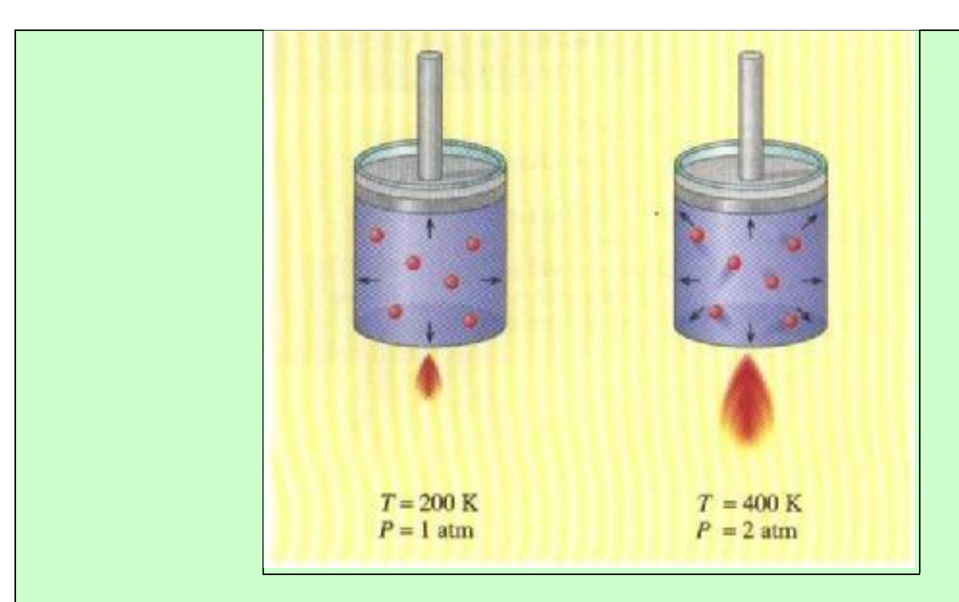
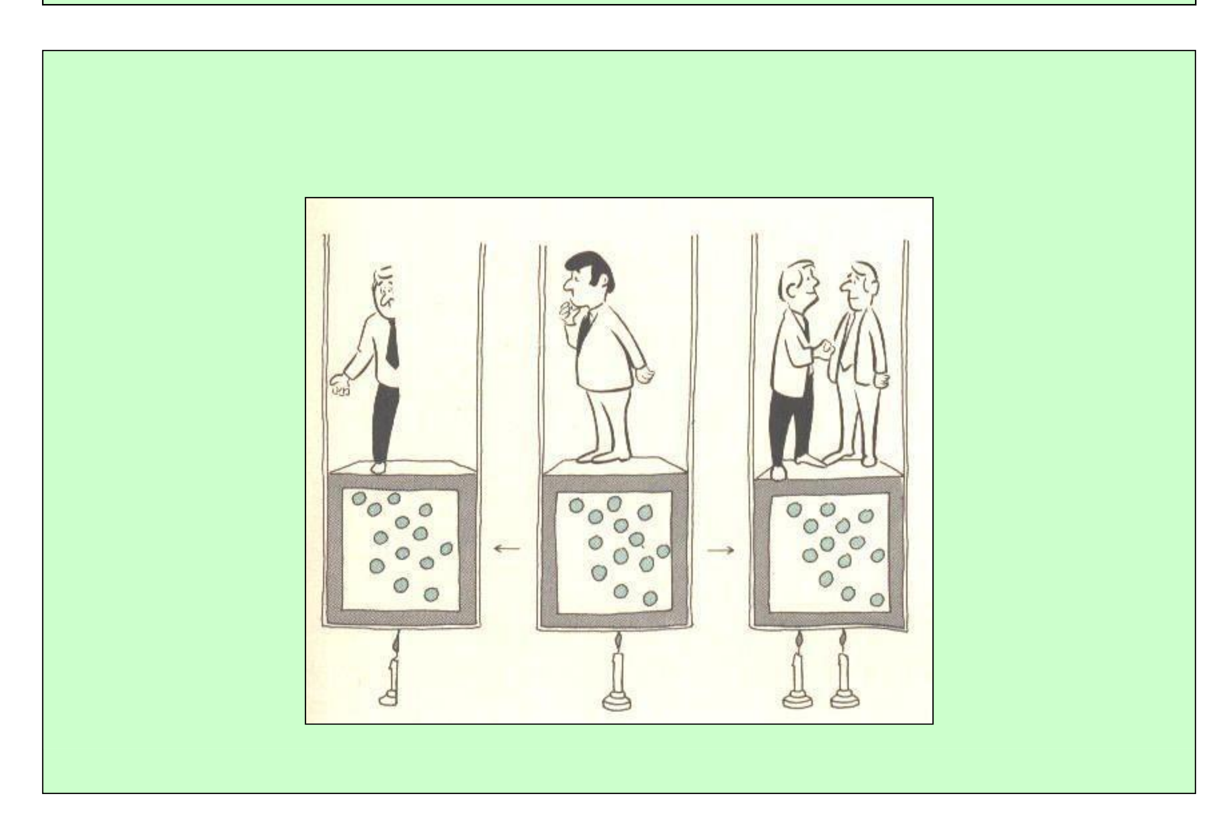


Fig. 60 : Charles's law : The Kelvin temperature of a gas is directly related to the volume of the gas when there is no change in the pressure. When the temperature increases making the molecules move faster, the volume must increase to maintain constant pressure.



ويعبر عن قانون غاي لوساك رياضياً :

$$\Rightarrow \quad P \propto T \quad \frac{P}{T} = K$$

حيث K ثابت الغاز بالنسبة لحجم معين منه ويتغير بتغير الحجم عند درجات حرارة مختلفة وعموماً يمكن كتابتها على الصورة:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad or \quad \frac{P_1}{T_2} = \frac{T_1}{P_2}$$

وهذه العلاقة مفيدة في حساب ضغط الغاز عند تسخينه في أواني مغلقة ثابتة الحجم، فنلاحظ مثلاً أن بعض العبوات المغلقة (مثل البخاخات) يكتب عليها (لا تخزن فوق 50 °C) وذلك لأنها عندما تسخن العبوة يزداد ضغط الغاز بالداخل وقد يؤدي ذلك الى انفجار العبوة.وبرسم العلاقة بين

الضغط (P) مقابل درجة الحرارة المطلقة (T) عند ثبوت الحجم

نحصل على خط مستقيم وكل خط في المنحنى (isochore) له ميل معين ويكون الميل أقل عندما يكون الحجم أكبر.

تطبيقات على العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة

مثال (٤٣)

إناء سعته (10 L)، مليء بغاز ما حتى وصل ضغط الغاز (1 atm) عند درجة حرارة (25 ºC)، ما هو ضغط الغاز في الإناء لو تم التسخين حتى درجة حرارة 75 ºC؟

الحل

	الحالة الأولية (الإبتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
P	**1 atm**	**P_2**
T	**298 K**	**348 K**
V	**constant**	**constant**
n	**constant**	**constant**

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow P_f = P_i \left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 1 \times \left(\frac{348}{298}\right) = 1.17 \text{ atm}$$

مثـال (٥٣)

ما ضغط الغاز، الذي كان أصلاً 115 kPa، إذا ما خفضت درجة الحرارة من (35 ºC) الى (25 ºC) مع بقاء الحجم ثابتاً؟

الحل

	الحالة الأولية (الإبتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
P	115 KPa	P_2
T	35 + 273 = 308 K	298 K
V	constant	constant
n	constant	constant

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$P_2 = P_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P_2 = P_1 \times (\text{ratio of temperatures})$$

$$P_2 = 115\left(\frac{298}{308}\right) = 111.3 \text{ kPa}$$

نلاحظ أن درجة الحرارة (T_1) انخفضت لذلك فالضغط (P_1) ينخفض ويكون $(P_1 > P_2)$

ولكي تكون قيمة (P_2) أقل نحتاج الى ضرب (P_1) في معامل أقل من الواحد ولا يكون ذلك إلا بقسمة $\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

$$P_2 = P_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 115 \times \left(\frac{298}{308}\right) = 111.3 \text{ kPa}$$

مثال (٦٣)

وضعت عينة من غاز في إناء عند (30 ºC) وكان الضغط (3 atm)، فاحسب كم سيكون الضغط لهذه الكمية عند (0 ºC).

الحل

	الحالة الأولية (الإبتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
P	**3 atm**	**P_2**
T	**30 + 273 = 303 K**	**0 + 273 = 273 K**
V	**constant**	**constant**
n	**constant**	**constant**

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P_2 = 3\ atm \times \left(\frac{0 + 273}{30 + 273}\right)$$

$$P_2 = 3\ atm \times \left(\frac{273\ K}{303\ K}\right)$$

$$P_2 = 2.7\ atm$$

وبنفس الطريقة يمكن حل هذه المسألة بطريقة ضرب الضغط الإبتدائي في (Temperature Ratio). وبما أن درجة الحرارة انخفضت فبالتالي فإن الضغط النهائي سيكون أقل من الضغط الإبتدائي، لذلك لجعل قيمة P_1 تنخفض نضربها في نسبةمن درجة الحرارة تكون أقل من الواحد وذلك بقسمة درجة الحرارة الصغرى على الكبرى أي: $\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

$$P_2 = P_1 \times (\text{temperature ratio})$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P_2 = 3\text{ atm} \times \left(\frac{273\text{ K}}{303\text{ K}}\right)$$

$$P_2 = 2.7\text{ atm}$$

مـثـال (٧٣)

إطار سيارة يحتوي على هواء ضغطه 4 atm عند 30 °C وبعد سير السيارة ارتفعت درجة حرارة الإطار الى 54 °C، فكم سيكون ضغط الهواء داخل الإطار (بافتراض ثبات الحجم).

الحـل ا

	الحالة الأولية (الإبتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
P	**4 atm**	**P_2**
T	**30 + 273 = 303 K**	**54 + 273 = 327 K**
V	**constant**	**constant**
n	**constant**	**constant**

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P_2 = 4\text{ atm} \left(\frac{327\text{ K}}{303\text{ K}}\right)$$

$$P_2 = 4.32\text{ atm}$$

ويمكن حل المسألة بضرب الضغط الإبتدائي في (Temperature Ratio) وبما أن درجة الحرارة قد ارتفعت فإن الضغط (P_2) سيزيد، وبالتالي فإنا نضرب الضغط الإبتدائي في نسبة (temperature ratio) بحيث تكون هذه النسبة أكبر من الواحد، ولا تكون كذلك إلا بقسمة T_2 على T_1 :

$$P_2 = P_1 \times (\text{temperature ratio})$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P_2 = 4\ \text{atm} \left(\frac{54 + 273}{30 + 273}\right)$$

$$P_2 = 4\ \text{atm} \left(\frac{327\ \text{K}}{303\ \text{K}}\right)$$

$$P_2 = 4.32\ \text{atm}$$

مثـال (٨٣)

في إناء مغلق، ما درجة الحرارة اللازمة لتسخين غاز عند 5 ^oC لكي يتضاعف الضغط.

الحـل

نفرض أن الضغط الأولي $P_1 = P$ ، والضغط النهائي كما في السؤال ضعفه أي

$$P_2 = 2P$$

وبتطبيق قانون آمونتونز :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{P}{2P} = \frac{(5 + 273)}{T_2}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{578}{T_2}$$

$$T_2 = 2 \times 578 = 1156\ \text{K}$$

سادسا / العلاقة بين ضغط الغاز وكميته

P-n Relationship

العلاقة اللفظية بين (n, P) عند ثبوت (T, V) :

"يتناسب ضغط الغاز طردياً مع كميته عند ثبوت الحجم ودرجة الحرارة"

$$P \propto n$$

$$P = K\ n$$

$$\frac{P}{n} = K$$

$$\Rightarrow \frac{P_1}{n_1} = \frac{P_2}{n_2} \quad \text{or} \quad \frac{P_1}{n_2} = \frac{n_1}{P_2}$$

مثال (٩٣)

تحتوي اسطوانة غاز تجارية على (15 Kg) من الأكسجين (O_2) فإذا علمت أن ضغطهايبلغ (280 atm) عند درجة حرارة معينة، فكم سيصبح ضغطها عند نفس درجة الحرارة بعد أن يستهلك نصف كميتها؟

الحل

	الحالة الأولية (الإبتدائية) (1)	الحالة النهائية (2)
P(atm)	**280 atm**	**P_2**
n (mol)	**n_{O_2} = 15 × 103/32 = 468.75**	**½ × 468.75 = 234.75**
V	**constant**	**constant**
T	**constant**	**constant**

وبتطبيق العلاقة بين الضغط وعدد المولات فإن :

$$\frac{P_1}{n_1} = \frac{P_2}{n_2}$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P_2 = P_1 \times \text{(ratio of temperatures)}$$

$$P_2 = 3\left(\frac{273}{303}\right) = 2.7 \text{ atm}$$

سابعا / العلاقة بين كمية الغاز ودرجة حرارته
n-T Relationship

العلاقة اللفظية بين (n, T) عند ثبوت (P, V) :

" عند ثبوت الحجم والضغط فإن العلاقة بين كمية الغاز ودرجة حرارته المطلقة تكون عكسية."

$$n \propto \frac{1}{T}$$

$$n = \frac{K}{T}$$

$$n\,T = K$$

$$\Rightarrow n_1T_1 = n_2T_2$$

ثامنا / معادلة القانون الموحد للغازات
The Combined Gas Law Equation

حالة الغاز يمكن تحديدها بدلالة كل من كميته (n)، وحجمه (V)، وضغطه (P) ودرجة حرارته (T) والمعادلة التي تصف حالة غاز ما بدلالة هذه الخواص تسمى بمعادلة الحالة للغاز.

يمكن دمج معادلات :

- قانون بويل الذي يربط بين الضغط والحجم لعينة غاز عند درجة حرارة ثابتة:

$$(P_1V_1 = P_2V_2)$$

- وقانون تشارلز الذي يربط بين الحرارة والحجم عند ضغط ثابت:

$$\left(\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}\right)$$

- وقانون غاي – لوساك (أو قانون آمونتونز) الذي يربط بين الضغط ودرجة الحرارة عند حجم ثابت :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

يمكن دمج العلاقات السابقة في معادلة منفردة كما يلي :

$$V \alpha T$$

$$V \alpha \frac{1}{P}$$

$$V \alpha T . \frac{1}{P}$$

$$V = \frac{K T}{P}$$

$$\frac{PV}{T} = K$$

و هذه العلاقة لا تكون صحيحة إلا عند ثبوت كمية الغاز (n = constant)

و هو قانون صالح فقط مادامت كمية الغاز (n) لم تتغير. وبالتالي يمكن كتابة هذه العلاقة للحالة الإبتدائية و النهائية لغاز كما يلي :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

ومن المعادلة :

$$\left(\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}\right)$$

هناك ست متغيرات إذا علمت خمس منها يمكن حساب السادس.

وعندما :

١) $T_1 = T_2$ (T ثابتة) نحصل على قانون بويل: $(P_1V_1 = P_2V_2)$

٢) $V_1 = V_2$ (V ثابتة) نحصل على قانون غاي لوساك : $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

٣) $P_1 = P_2$ (P ثابتة) نحصل على قانون تشارلز $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

والظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة : (STP) (standard temperature and pressure)

هي :

(0 ºC = 273 K, 1atm = 101.325 KPa)

مثال (٠٤)

عينة من النيون تشغل حجماً قدره (10 L) عند (27 ºC) تحت ضغط (985 torr) ما الحجم الذي تشغله عند الظروف القياسية (Standard Conditions)؟

الحل

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow V_2 = V_1\left(\frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1}\right)$$

$$V_2 = 105\left(\frac{985\ torr \times 105\ L \times 273\ K}{760\ torr \times 300K}\right) = 124\ L$$

وبشكل بديل يمكن ضرب الحجم الأولي (V_1) بمعامل قانون بويل ومعامل قانون تشارلز.

- الضغط ينقص من (985 torr) الى (760 torr) (الحجم يزداد)، لذلك فمعامل قانون بويل هو (985torr/760 torr)

- درجة الحرارة تقل من 300 K الى 273 K (الحجم يزداد)، لذلك معامل قانون تشارلز يكون (273 K/300 K)

وبضرب الحجم الأولي بهذه العوامل (factors) يعطي نفس النتيجة.

$$V_2 = 105\ L \qquad \left(\frac{985\ torr}{760\ torr}\right) \times \left(\frac{273\ K}{}\right) = 124\ L$$

مـثـال (١٤)

عينة غاز تشغل (10.0 L) عند (24 ºC) تحت ضغط 80 KPa، عند أي درجة حرارة سيشغل الغاز 20 L، إذا زدنا الضغط الى (107 kPa)

الحـل

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{P_2V_2T_1}{P_1V_1} = \frac{107\ KPa \times 20.0\ L \times 513\ K}{80\ kPa \times 10.0\ L}$$

$$T_2 = 1.37 \times 10^3\ K\ (1.10 \times 10^3\ ^oC)$$

والحل بطريقة الضرب في المعامل :

$$T_2 = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$T_2 = 513\ K\left(\frac{107\ kPa}{80\ kPa}\right)\times\left(\frac{20\ L}{10\ L}\right) = 1.37 \times 10^3 \qquad K = 1.1 \times 10^3\ ^oC$$

مـثـال (٢٤)

ما الحجم المتوقع لغاز عند STP إذا وجد أنه يشغل حجماً مقداره $255\ cm^3$ عند درجة حرارة 25 ºC وضغط 85.0 KPa ؟

الحل

	الحالة الأولية (الإبتدائية)(1)	الحالة النهائية(2)
V	$255cm^3$	V_2
P	85.0 KPa	101.3 KPa
T	298 K	273 K

وبتطبيق العلاقة :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

ولإيجاد V_2:

$$V_2 = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = \frac{V_1 P_1 T_2}{P_2 T_1}$$

$$V_2 = \frac{255\ cm^3 \times 85.0\ kPa \times 273\ K}{101.325\ kPa \times 298\ K}$$

$$V_2 = 195.97 \approx 196\ cm^3$$

ويمكن حل المسألة بطريقة النسب :

$V_2 = V_1 \times$ (pressure ratio) $\times$ (temperature ratio)

١) الضغط ارتفع من (85 kPa) الى (101.325 kPa) مما يعني أن الحجم (V_1) سيقل وفقاً لقانون بويل، وبالتالي فإنه يضرب في كسر أقل من الواحد $\left(\frac{P_1}{P_2} = \frac{85}{101.325}\right)$

١) درجة الحرارة انخفضت من (25 °C) الى (0 °C) وبالتالي فإن الحجم (V_1) سينخفض وفقاً لقانون تشارلز وبالتالي فإن نسبة الحرارة يجب أن تكون أقل من الواحد تؤدي الى انخفاض قيمة الحجم أي :

$$\left(\frac{T_2}{T_1} = \frac{273}{298}\right)$$

وبالتالي فإن الحجم الجديد (V_2) :

$$V_2 = V_1\ (\text{pressure ratio})\ .\ (\text{temperature ratio})$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 255\ cm^3 \left(\frac{85.0}{101.325}\right) \times \left(\frac{273}{298}\right)$$

$$V_2 = 195.97 \approx 196\ cm^3$$

وهو الحجم عند (STP)

مثـال (٣٤)

عينة من الغاز تمارس ضغطاً قدره (82.5 kPa) في وعاء حجمه $300\ cm^3$ عند $(25\ ^oC)$. ما الضغط الذي ستمارسه نفس عينة الغاز في وعاء حجمه $(500\ cm^3)$ عند درجة حرارة $(50\ ^oC)$؟

الحـل

	الحالة الأولية (الإبتدائية)(1)	الحالة النهائية(2)
P	**82.5 KPa**	P_2
V	**300** cm^3	**500** cm^3
T	**298 K**	**323 K**

يمكن حل هذه المسألة مباشرة من العلاقة :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$P_1V_1T_2 = P_2V_2T_1$$

$$P_2 = \frac{P_1V_1T_2}{V_2T_1}$$

$$P_2 = \frac{82.5\ kPa \times 300\ cm^3 \times 323\ K}{500\ cm^3 \times 298\ K}$$

$$P_2 = 49.5\ kPa$$

حل المسألة باستخدام علاقة النسب : (Volume Ratio) , (Temperature Ratio) :

بشكل بديل يمكن ضرب الضغط الأولي (P_1) بمعامل قانون بويل ومعامل قانون تشارلز.

١) بسبب زيادة الحجم، ووفقاً لقانون بويل فإن الضغط سينقص لذلك نسبة الحجم تكون أقل من الواحد :

$$\text{volume ratio} = \left(\frac{V_1}{V_2} = \frac{300}{500}\right)$$

٢) وبسبب زيادة درجة الحرارة ووفقاً لقانون غاي- لوساك فإن الضغط سيزداد وبالتالي نسبة الحرارة تكون أعلى من واحد :

$$\left(\frac{T_2}{T_1} = \frac{323}{298}\right)$$

وبالتالي :

$$P_2 = P_1\,(\text{volume ratio})\,.\,(\text{temperature ratio})$$

$$P_2 = P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P_2 = 82.5\ \text{kPa}\left(\frac{300}{500}\right)\times\left(\frac{323}{298}\right) = 49.5\ \text{kPa}$$

مثال (٤٤)

عينة من غاز النيون (Ne) تشغل حجماً قدره (10 L) عند (27 ºC) تحت ضغط (985 torr) ما الحجم الذي تشغله عند الظروف القياسية (STP) (Standard Conditions)

الحل

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\Rightarrow V_2 = V_1\left(\frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1}\right)$$

$$V_2 = 105\left(\frac{985\ torr \times 105\ L \times 273\ K}{760\ torr \times 300K}\right) = 124\ L$$

وبشكل بديل يمكن حل المسألة السابقة بضرب الحجم الأولي (V_1) بمعامل قانون بويل ومعامل قانون تشارلز اللذان يستنتجان كما يلي :

- الضغط ينقص من (985 torr) الى (760 torr) (الحجم يزداد)، لذلك فمعامل قانون بويل يكون أكبر من الواحد أي : (985 torr/760 torr)
- درجة الحرارة تقل من 300 K الى 273 K (الحجم سيقل)، لذلك معامل قانون تشارلز يكون أقل من الواحد أي : (273 K/300 K)

وبضرب الحجم الأولي بهذه العوامل (factors) يعطي نفس النتيجة السابقة.

$$V_2 = 105 \times (\text{pressure Ratio}) \times (\text{temperature ratio})$$

$$V_2 = 105\ L\left(\frac{985\ torr}{760\ torr}\right)\times\left(\frac{273\ K}{300\ K}\right) = 124\ L$$

مثال (٥٤)

عينة غاز تشغل حجماً قدره (10.0 L) عند (240 °C) تحت ضغط 80 kPa، عند أي درجة حرارة سيشغل الغاز 20 L، إذا زدنا الضغط الى (107 kPa)

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

الحل

	الحالة الإبتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
P	**80 kPa**	**107 atm**
V	**10 L**	**20 L**
T	**240 °C = 513 K**	**T_2**
n	**constant**	**constant**

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{P_2V_2T_1}{P_1V_1} = \frac{107\ \text{kPa} \times 20.0\ \text{L} \times 513\ \text{K}}{80\ \text{kPa} \times 10.0\ \text{L}}$$

$$T_2 = 1.37 \times 10^3\ \text{K}\ (1.10 \times 10^3\ ^\circ\text{C})$$

والحل بطريقة الضرب في المعامل :

$$T_2 = T_1\,(\text{pressure ratio})\times(\text{volume ratio})$$

$$T_2 = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$T_2 = 513\ \text{K}\left(\frac{107\ \text{kPa}}{80\ \text{kPa}}\right)\left(\frac{20\ \text{L}}{10\ \text{L}}\right) = 1.37 \times 10^3\ \text{K} = 1.1 \times 10^3\ ^\circ\text{C}$$

مثال (٦٤)

وجد أن ضغط كمية معينة من غاز ما موجود في إناء حجمه (4 L) يساوي (3 atm) عند (30 °C)، فكم يجب أن يساوي الحجم لكي يصبح الضغط (1.5 atm) عند (10 °C)؟

الحل

	الحالة الإبتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
P	**3 atm**	**1.5 atm**
V	**4 L**	**V_2**
T	**30 °C = 303 K**	**10 °C = 283 K**
n	**constant**	**constant**

PDF created with FinePrint pdfFactory Pro trial version http://www.pdffactory.com

وبتطبيق العلاقة :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 4\ L\left(\frac{3\ atm}{1.5\ atm}\right)\times\left(\frac{283\ K}{303\ K}\right)$$

$$V_2 = 7.47\ L$$

مثال (٧٤)

غاز يشغل حجماً قدره لتر واحد عند درجة حرارة (27 ºC) و (500 atm) ، احسب حجم الغاز عندما تتغير درجة الحرارة لتصبح (60 ºC) والضغط ليصبح (700 atm).

الحل

	الحالة الإبتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
P	**500 atm**	**700 atm**
V	**1 L**	**V_2**
T	**27 °C = 300 K**	**60 °C = 333 K**
n	**constant**	**constant**

بتطبيق العلاقة :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\times\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 1L\times\left(\frac{500\ atm}{700\ atm}\right)\times\left(\frac{(60+273)\ K}{(27+273)\ K}\right)$$

$$V_2 = (1\ L)\times(0.714)\times(1.11)$$

$$V_2 = 0.79\ L$$

ويمكن حل هذه المسألة بطريقة النسبة (pressure ration) o (temperature ratio) ،

- حيث أن الحجم يتناسب عكسياً مع الضغط، والضغط في المسألة قد زاد بالتالي فإننا نضرب الحجم الإبتدائي في نسبة الضغطين التي تعطي أقل من الواحد أي:

.(Pressure Ratio = P_1/P_2 = 500/700 = 0.4)

- كذلك نضرب الحجم الإبتدائي بنسبة درجة الحرارة وحيث أن الحرارة قد ارتفعت فإن الحجم سيرتفع وتكون نسبة درجة الحرارة التي يضرب فيها الحجم الإبتدائي أكبر من الواحد الصحيح أي أن : (temperature ratio = T_2/T_1 = 333/300 = 1.11)

ويكون الحجم النهائي (V_2) هو :

$$V_2 = V_1 \left(\text{pressure ratio} < 1\right) \times \left(\text{temperature ratio} > 1\right)$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{500}{700}\right) \times \left(\frac{333}{300}\right)$$

$$V_2 = (1\ L) \times (0.71) \times (1.11) = 0.79\ L$$

مثال (٨٤)

يشغل غاز حجماً قدره 9 m^3 تحت ضغط ودرجة حرارة معينة. احسب حجم الغاز عندما تنقص درجة الحرارة الى النصف والضغط يزداد الى عشرة أضعاف.

الحل

	الحالة الإبتدائية (1)	الحالة النهائية (2)
P	**P = 1**	**10P = 10**
V	**9 m^3**	**V_2**
T	**T = 1**	**1/2T = 0.5**
n	**constant**	**constant**

$(P_1 = 1,\ P_2 = 10P_1),\ (T_1 = 1,\ T_2 = 0.5T_1)$

$$V_2 = V_1 \times (\text{pressure ratio} < 1) \times (\text{temperature ratio} < 1)$$

$$V_2 = V_1 \left(\times \frac{P_1}{P_2}\right) \times \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{1}{10}\right) \times \left(\frac{0.5}{1}\right)$$

$$V_2 = 9\ m^3 \times 0.1 \times 0.5$$

$$V_2 = 0.45\ m^3$$

ويمكن حل المسألة مباشرة من العلاقة :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$P_1V_1T_2 = P_2V_2T_1$$

$$V_2 = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1} = \frac{1 \times 9\ m^3 \times 0.5}{10 \times 1} = 0.45\ m^3$$

مثال (٩٤)

صعدت فقاعة صغيرة من قاع بحيرة حيث (درجة الحرارة 4 ºC والضغط 3 atm) الى سطح الماء حيث درجة الحرارة والضغط (0.9 atm, 25 ºC)، احسب حجم الفقاعة فوق سطح الماء إذا كان حجمها الإبتدائي (2 ml) .

الحل

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 2\ ml \left(\frac{3\ atm}{0.9\ atm}\right) \times \left(\frac{298\ K}{277\ K}\right)$$

$$V_2 = 7.17\ ml$$

مثال (٠٥)

648 ml من غاز تحت ضغط 570 mmHg ودرجة حرارة 273 ºC ، ما الحجم الذي سيشغله الغاز عند الشروط القياسية (النظامية).

الحل

الشروط القياسية (STP) هي (P = 1atm = 760 mmHg , T = 0ºC = 273 K

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 648\ ml \left(\frac{570\ mmHg}{760\ mmHg}\right) \times \left(\frac{273\ K}{546\ K}\right)$$

$$V_2 = 243\ ml$$

تاسعا / القانون العام للغازات المثالية

General Ideal Gas Law

قانون الغاز المثالي

قانون تشارلز ومبدأ أفوجادرو أخبرانا أن الحجم لغاز يتناسب طردياً مع (Directly Proportional):

- **درجة حرارته المطلقة :** $(V \alpha T)$
- **وعدد المولات :** $(V \alpha n)$

على التوالي.قانون بويل أخبرنا أن

الحجم (V) يتناسب عكسياً مع (Inversely Proportional) الضغط (P) :

$$\left(V \alpha \frac{1}{P}\right)$$

عندما نوحد هذه العلاقات الثلاث نحصل :

$$V \alpha \frac{1}{P}$$

$$V \alpha T$$

$$V \alpha n$$

$$V \alpha \frac{1}{P} (T) (n)$$

from Avogadro   from Charles

$$V \alpha \frac{T \times n}{P}$$

from Boyle

$$PV \alpha nT \Rightarrow$$

$$PV = n R T$$

ثابت التناسب (Constant of Proportionality) في العلاقة :

$$PV \alpha\, nT$$

يرمز له بالرمز R وتصبح العلاقة :

$$PV = nRT$$

R : يسمى الثابت العام للغازات، لأن له نفس القيمة لجميع الغازات، والغاز الذي يتبع هذا القانون العام وجميع القوانين السابقة تحت كل الظروف يسمى الغاز المثالي. وهذا التعبير يسمى القانون العام للغاز المثالي أو معادلة الحالة بالنسبة للغاز المثالي.

ويمكن ايجاد قيمة R بقياس (P, V) و T لعينة غاز تحت ضغط منخفض (عندما يتصرف مثالياً (When it Behaves Ideally) وتعويض قيمها في :

$$R = \frac{PV}{nT}$$

ويتم حساب القيمة العددية للثابت العام للغازات (R) في مجموعة من الوحدات لاستخدامها في حل المسائل المتعلقة بالغازات واستخدامها كذلك في كثير من موضوعات الكيمياء مثل الثيرموديناميك والكهربية والإتزان الكيميائي والحرارية.

س) سبق أن أخذت العلاقة : $\frac{PV}{T} = K$ ، ما الذي يؤثر في قيمة الثابتK، هل تغير الكمية (n) ستزيد أم تقلل منه؟

ج) إذا كان عدد المولات هو n فإن : $\frac{PV}{T} = K$

وإذا تغير عدد المولات الى (n ↑ فإن : $\frac{PV}{T} = K$

ولمعرفة هل K أصغر أو أكبر من K يجب معرفة الأثر الذي تحدثه زيادة الكمية على كل من الحجم والضغط ودرجة الحرارة.

ومن المعادلات السابقة فإن :

$$V \alpha n \Rightarrow \frac{V}{n} = K$$

$$P \alpha n \Rightarrow \frac{P}{n} = K$$

$$T \alpha \frac{1}{n} \Rightarrow nT = K$$

مما سبق يتضح أن زيادة الكمية (n) تزيد من المقدار $\frac{PV}{T}$ ، في حين يؤدي انخفاضها الى انخفاض قيمته :

$$\frac{PV}{T} \alpha n$$

$$\frac{PV}{T} = constant \times n$$

$$\Rightarrow \frac{PV}{nT} = constant \quad \text{(where constant = R)}$$

$$\frac{PV}{nT} = R$$

ومعظم الغازات يتبع السلوك المثالي (وبالتالي معادلة الغاز المثالي) عند :

- الضغوط المنخفضة
- ودرجات الحرارة العالية

أما حيود الغازات عن هذه المعادلة فيظهر عند :

- الضغوط المرتفعة.
- ودرجات الحرارة المنخفضة.

قيمة الثابت العام للغازات
Value of the Gas Constant

لا تتغير القيمة العددية للثابت (R) إلا باختلاف الوحدات التي يقاس بها كل من **الضغط (P) والحجم فقط (V)**. وعند التعامل مع قوانين الغازات يتم التعويض بقيمة R المناسبة في ضوء الوحدات المتاحة.

ومن السهل اشتقاق وحدات ثابت الغازات على النحو التالي :

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{\text{pressure} \times (\text{length})^3}{\text{degrees} \times \text{moles}}$$

$$R = \frac{\text{force} \times (\text{length})^{-2} \times (\text{length})^3}{\text{degrees} \times \text{moles}}$$

$$R = \frac{\text{force} \times \text{length}}{\text{degrees} \times \text{moles}} = \frac{\text{energy}}{\text{degrees} \times \text{moles}}$$

$R = J\ K^{-1} mol^{-1}$

$R = Nm\ K^{-1} mol^{-1}$

وفيما يلي سنأخذ بعض هذه القيم العددية للثابت R :

١) ايجاد قيمة الثابت المولاري (R) للغازات بوحدات atm L /mol K

من قانون أفوجادرو أن المول الواحد من أي غاز يشغل حجماً قدره (22.414 L) عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (عند الظروف القياسية S.T.P = 273 K, 1 atm)

وبالتعويض في العلاقة :

$$R = \frac{P\ V}{n\ T} = \frac{1\ atm \times 22.4136\ L}{1\ mol \times 273.15\ K}$$

$\Rightarrow R = 0.082056\ atm.L/mol.\ K \approx 0.0821\ atm.\ L/mol\ K$

ويمكن استخدام وحدة الحجم (ml) لكن في هذه الحالة فإن قيمة (R) تساوي :

$$R = \frac{0.0821\ L.atm}{mol.K} = \frac{0.0821\ L \times 10^{3}\ ml\ L^{-1}.atm}{mol\ .\ K}$$

$\Rightarrow R = 82.1$ ml.atm/mol.K

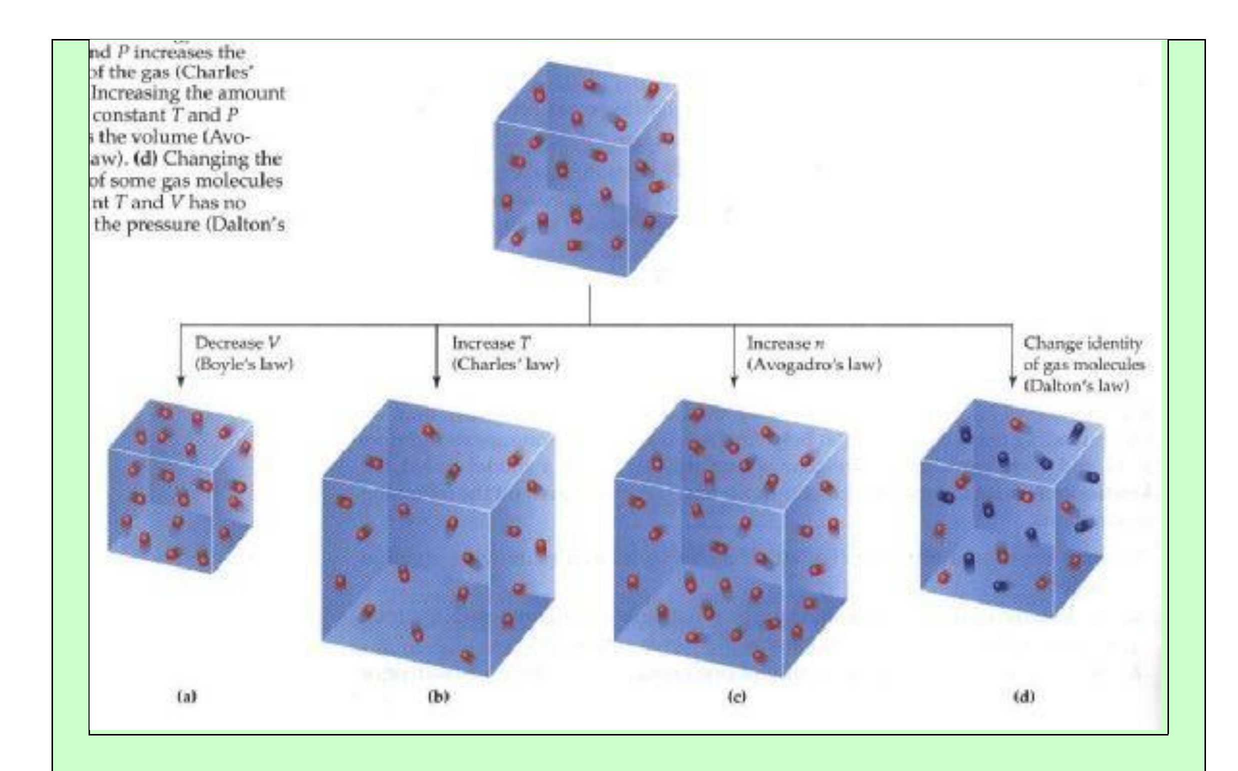


Fig. 62 :
a) Decreasing the volume of the gas at constant n and T increases the frequency of collisions with the container walls and therefore increases the pressure (Boyle's law).
b) Increasing the temperature (kinetic energy) at constant n and P increases the volume of the gas (Charles's law).
c) Increasing the amount of gas at constant T and P increases the volume (Avogadro's law).
d) Changing the identity of some molecules at constant T and V has no effect on the pressure (Dalton's law).

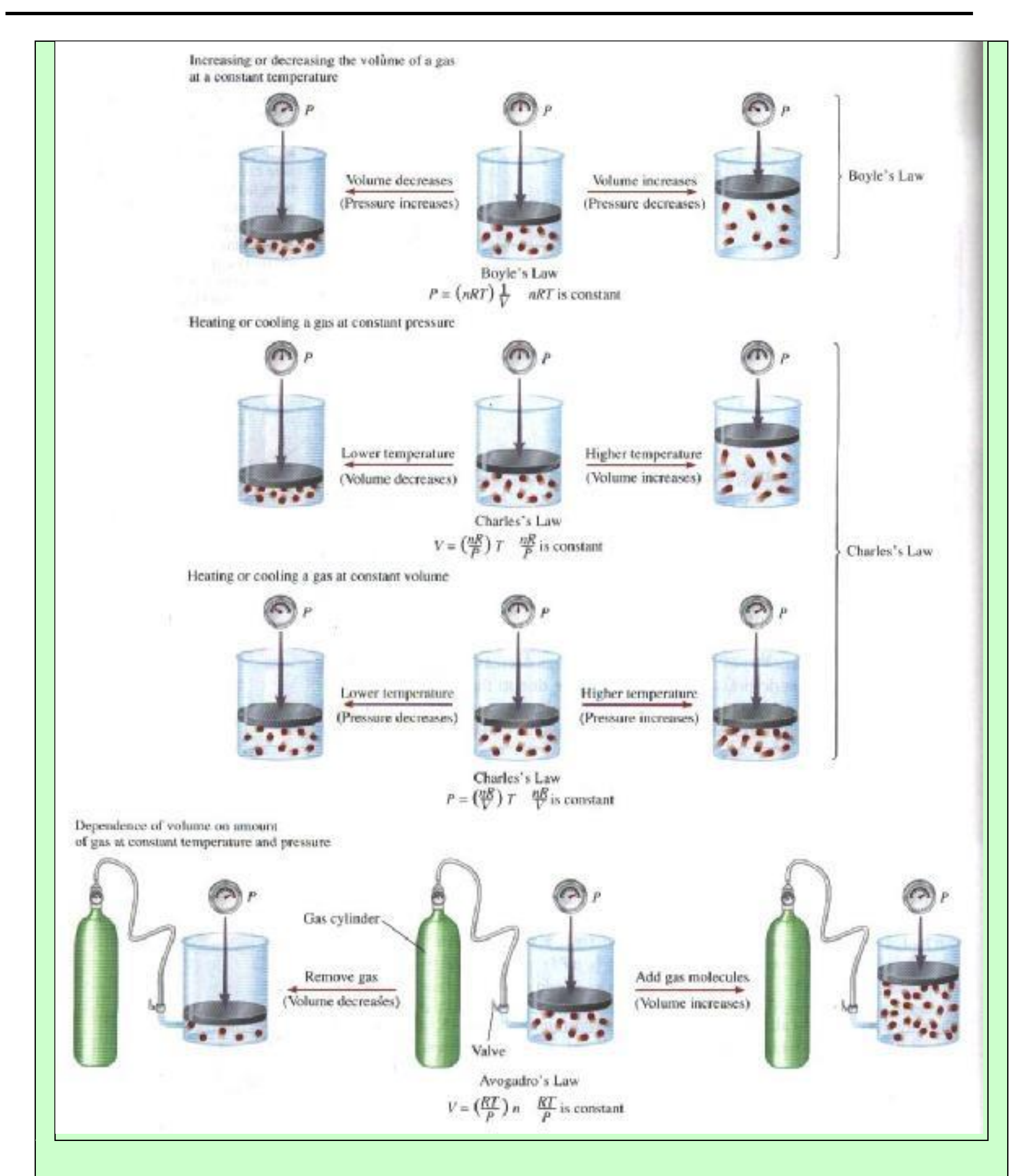


Fig. 63 : Schematic illustrations of Boyle's law, Charles's law, and Avogadro's law

٢) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات bar. L/mol K

عند استخدام البار كوحدة للضغط بدلاً من atm :

فإن R :

(1 atm = 1.01325 bar)

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1.01325\ bar)\times(22.4136\ L)}{(1\ mol)\times(273.15\ K)}$$

R = 0.08314 L bar/mol K

$\Rightarrow$ R = 0.08314 L bar/mol K

٣) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات Pa . dm^3/mol K

العلاقة بين الباسكال (Pa) كوحدة للضغط الجوي ووحدة (atm) هي :

(1 atm = 101325 Pa)

وبالتالي لإيجاد قيمة (R) بوحدة : Pa . dm^3/mol . K

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = \frac{(101325\ Pa)\times(22.4136\ dm^3)}{1 mol \times 273.15\ K}$$

$\Rightarrow$ R= 8314 Pa . dm^3/mol . K

$\Rightarrow$ R = 8.314 kPa . dm^3/mol . K

ويمكن الحصول على هذه القيمة من معرفة قيمة R بوحدة : (R = 8.314 atm L/mol K

ومن معرفة العلاقة بين :

1 atm = 101325 Pa

1 L = 1 dm^3

$$R = \frac{0.08206 \text{ atm. L}}{\text{mol.K}} = \frac{(0.082056 \text{ atm . L} \times 101325 \text{ Pa/atm . dm}^3\text{/L})}{\text{mol . K}}$$

R = 8314.32 Pa dm^3 / mol KR =

8.314 kPa dm^3 / mol K

٤) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات Pa . m^3/mol K

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = \frac{(101325 \text{ Pa}) \times (0.0224136 \text{ m}^3)}{1\text{mol} \times 273.15 \text{ K}}$$

R = 8.314 Pa. m^3/mol .K

$$\Rightarrow R = 8.314 \text{ Pa . m}^3\text{/ mol K}$$

ملحوظة :

ويمكن تحويل وحدة (Pa . m^3) الى وحدة (Joul) حيث أن :

1 Pa m^3 = 1 J

$$R = 8.314 \text{ Pa . m}^3\text{/mol . K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \text{ J/ mol K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314 \text{ J/ mol K}$$

٥) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات dyne. cm /mol K

هناك وحدة تسمى dyne/cm^2 وهي ترادف ضغطاً قدره واحد جو (1 atm) حيث)

الداين وحدة للقوة وهي تساوي : 1 dyne = 1 g . cm . s^{-2}

ولتحويل وحدة الضغط الجوي (1 atm) (والتي تكافيء عموداً من الزئبق طوله 76 cm) الى وحدة $dyne/cm^2$ نستخدم نفس العلاقة السابقة :

$P = h\,d\,g$

$$1atm = (76.00\ cm) \times (13.5951\ \frac{g}{cm^3}) \times (980.6667\ \frac{cm}{s^2})$$

(d) (a)

$1\ atm = 1013251.9\ g\ cm^{-1}\ s^{-2}$

$$1\ atm = \frac{10132252\ g\ cm\ s^{-2}}{cm^2} = 1013252\ dyne/cm^2$$

$1\ atm = 1.013252 \times 10^6\ dyne/cm^2$

وهذه القيمة للضغط تعادل (1 atm) وبالتالي لتحويل الضغط الى وحدات : dyne. cm/mol K

$$R = \frac{P(dyne/cm^2) \times (cm^3)}{mol\ K} = N\,.\,m\ \ mol^{-1}\ \ K^{-1}$$

$$R = \frac{(1.013252 \times 10^6\ dyne/cm^2) \times (22413.6\ cm^3)}{1\ mol \times 273.15\ K}$$

$R = 83143419.47\ dyne\,.\,cm/\ mol\ K$

$$\Rightarrow R = 8.314 \times 10^7\ dyne\,.\,cm/\ mol\ K$$

٦) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدة الإرج erg/mol K

الإرج عبارة عن الشغل المبذول عندما تؤثر قوة قدرها واحد داين(1 dyne) على مسافة قدرها (1 cm) وهو من وحدات الطاقة. وبالتالي فإن :

$$1\ erg = 1\ dyne.\ cm$$

ولحـساب قـيـمـة R بـوحـدة erg:

$$R = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.013252 \times 10^6 \ \text{dyne/cm}^2) \times (22413.6 \ \text{cm}^3)}{(1 \ \text{mol}) \times (273.15 \ \text{K})}$$

R = 83143419.47 dyne. cm/mol.KR = 83143419.47 erg/mol.K

$$\Rightarrow R = 8.31 \times 10^7 \ \text{erg/mol.K}$$

ونظراً لأن الإرج كمية صغيرة من الطاقة، فإنه يعبر بوحدة أكثر ملاءمة وهي الجول حيث أن :

$1 \ \text{Joul} = 10^7 \ \text{erg}$

$$\Rightarrow R = 8.314 \times 10^7 \ \text{erg/mol.K}$$

R = 8.314 Joul/K.mol

٧) إيجاد قـيـمـة الـثـابـت المولاري لـلـغـازات (R) بـوحـدات N .m /mol K

في هذه الحالة سنستخدم وحدة الضغط (N/m^2) ووحدة الحجم (m^3) أي تكون وحدة R :

$$R = \frac{P(N/m^2) \times (m^3)}{\text{mol K}} = N \ . \ m \ mol^{-1} K^{-1}$$

تـعـريـف الـنـيـوتـن :

وهو القوة التي تكسب كتلة قدرها (1 Kg) إسراعاً قدره ($1 \ m/s^2$).

والنيوتن (N) وحدة القوة في نظام (m . Kg . s)

وللتعبير عن الضغط الجوي القياسي (Standard Atmosphere) بوحدات (m . Kg .s):

نضرب كتلة الزئبق (بوحدة الكيلو جرام) الذي يؤثر على المتر المربع بعجلة الجاذبية الأرضية :

$$P = h \cdot d \cdot g$$

$$P = h\,(m) \cdot d\,(Kg/m^3) \cdot g\,(m/s^2) = Kg\ m^{-1}\ s^{-2} = \underbrace{Kg\ m\ s^{-2}}_{Newton} /m^2 = N/m^2$$

فإذا علمنا أن $(h = 76\ cm,\ d = 13.596\ g/cm^3,\ g = 980.7\ cm/s^2)$ فإن هذه الوحدات يجب تحويلها إلى (Kg, m) كما يلي :

$$h_{Hg} = 76.00\ cm = 0.7600\ m$$

$$d_{Hg} = \frac{13.5951\ g}{cm^3} = \frac{13.5951\ g \times 10^{-3}\ Kg\ g^{-1}}{1\ cm^3 \times 10^{-6}\ m^3\ cm^{-3}} = 13595.1\ Kg\ m^{-3}$$

$$g = \frac{980.6665\ cm}{s^2} = \frac{980.6665\ cm \times 10^{-2}\ m\ cm^{-1}}{s^2} = 9.806665\ ms^{-2}$$

$$P = h\,(m) \cdot d\,(kg\ m^{-3}) \cdot g\,(ms^{-2})$$

$$P = (0.7600\ m) \times (13595.1\ kg\ m^{-3}) \times (9.806665\ m\ s^{-2})$$

$$P = 101325.1694\ kg\ m^{-1}\ s^{-2} = 1.01325 \times 10^5\ kg\ m^{-1}s^{-2}$$

$$P = 1.01325 \times 10^5\ \underbrace{Kg\ m\ s^{-2}}_{N} /m^2 \quad (\text{where } N = Kg\ m\ s^{-2})$$

$$P = 1.01325 \times 10^5\ N/m^2$$

وهذه القيمة للضغط تعادل (1 atm) وبالتالي لتحويل الضغط الى وحدات N. m/mol K :

$$R = \frac{P\,(N/m^2) \times (m^3)}{N \cdot m\ \ mol^{-1}\ Kmol\ K^{-1}} =$$

$$R = \frac{(1.01325 \times 10^5\ N/m^2) \times (0.0224136\ m^3)}{1\ mol \times 273.15\ K}$$

$$\Rightarrow R = 8.314\ N \cdot m/\ mol\ K$$

٨) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات J/mol K

أوجدنا في الفقرة السابقة قيمة الثابت (R = 8.314 N. m/mol K) .

والجول هو قوة قدرها نيوتن مضروبة في مسافة قدرها (1 m):

$$1 \text{ Joule} = N . m$$

وبالتالي فإن :

J = N. m

□ R = 8.314 N. m/mol K

$$R = 8.314 \text{ J/mol. K} \Rightarrow$$

وبالتالي عند التطبيق في معادلة الغاز المثالي بقيمة (8.314 J/mol K) فيجب أن نستخدم للضغط وحدة باسكال (Pa) وللحجم وحدة متر مكعب (m^3).

٩) إيجاد قيمة الثابت المولاري للغازات (R) بوحدات السعر Cal/mol K

غالباً ما تستعمل في مسائل الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية وحدة للطاقة تعرف بالسعر (calorie) حيث أن العلاقة بين السعر والجول:

$$1 \text{ Cal.} = 4.184 \text{ J}$$

وبالتالي لإيجاد قيمة R بوحدة السعر فإن :

$$R = \frac{8.314 \text{ J / mol K}}{4.184 \text{ J / Cal}}$$

$$\Rightarrow R = 1.987 \text{ Cal/K mol} \approx 2 \text{ Cal/mol K}$$

العلاقة بين النيوتن و الداين

$$1\ dyne = 10^{-5}\ N$$

والجول هو قوة قدرها نيوتن مضروبة في مسافة قدرها (1 m):

$$1\ Joule = N \cdot m$$

ولتحويل وحدة الضغط من $dyne/cm^2$ الى N/m^2

$$P = \frac{1 dyne}{cm^2} = \frac{1 \times 10^{-5}\ N}{1 \times 10^{-4}\ m^2} = 0.1\ N/m^2$$

$$\Rightarrow P = 1 dyne/cm^2 = 0.1\ N/m^2$$

وبما أن :

$$1 atm = 1.013 \times 10^6\ dyne/cm^2$$

$$\Rightarrow 1 dyne/cm^2 = 0.1 N/m^2$$

□$1 dyne/cm^2 = 0.1\ N/m^2$

$$\Rightarrow 1.013 \times 10^6\ dyne/cm^2 = P$$

$$P = \frac{0.1 N/m^2 \times 1.013 \times 10^6\ dyne/cm^2}{1 dyne/cm^2} = 1.013 \times 10^5\ N/m^2$$

وبالتالي لحساب قيمة R بوحدة N.m/K.mol أو (J/K.mol) حيث (1 J = 1 N. m)

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = \frac{(1.013 \times 10^5\ Newton\ m^{-2}) \times (0.0224136\ m^3)}{(1\ mol) \times (273.15\ K)}$$

$$\Rightarrow R = 8.314\ J/K.mol$$

ثابت بولتزمان k :

ثابت بولتزمان (k) (Boltzmann constant) وهو عبارة عن ثابت الغاز لكل جزيء (Gas Constant per Molecule)

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \times 10^7 \ erg \ K^{-1} \ mol^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \ molecules \ . \ mol^{-1}} = 1.380 \times 10^{-16} \ erg / K. \ molecule$$

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \ J \ K^{-1} \ mol^{-1}}{6.023 \times 10^{23} \ molecules \ . \ mol^{-1}} = 1.380 \times 10^{-23} \ J / K \ . \ molecule$$

جدول ٥١ : ملخص لبعض قيم الثابت R وفقاً لوحدات الضغط والحجم

القيمة العددية لـ R	وحدة R	وحدة الضغط	وحدة الحجم
0.082056	**atm L / mol K**	**atm**	**L**
82.056	**atm ml / mol K**	**atm**	**ml**
0.08314	**bar L / mol K**	**bar**	**L**
8.314	**KPa. dm^3/mol K**	**kPa**	**dm^3**
8.314	**Pa. m^3 / mol K**	**Pa**	**m^3**
8.314	**N. m / mol K**	**N/m^2**	**m^3**
8.314	**J / mol K**	**Pa**	**m^3**
8.314 x 107	**dyne. cm/mol K**	**$dyne/cm^2$**	**cm^3**
8.314 x 10^7	**erg / mol K**	**$dyne/cm^2$**	**cm^3**
1.987	**cal / mol K**		

مثال (١٥)

احسب حجم الغاز الذي تشغله كمية من غاز الفلور $F_2(g)$ مقدارها 4.20 g عند درجة 42 °C وتحت ضغط 720 torr (علماً بأن الكتلة الذرية : (F = 19).

الحل

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{\left(\frac{4.20\ g}{38\ g\ mol^{-1}}\right)\left(0.08206\ L\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1}\right)\left(42 + 273\right)}{\left(\frac{720\ torr}{760\ torr\ atm^{-1}}\right)} = 3.00\ L$$

مثال (٢٥)

نفخ بالون حجمه $740\ cm^3$ بغاز الهيليوم (He) بضغط قدره $145\ Lb/in^2$ عند درجة حرارة $22\ °C$، احسب كمية الهيليوم الداخل في البالون. (الكتلة الذرية (He = 4 علماً بأن : ($1\ atm = 14.7\ Lb/in^2$).

الحل

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{Mw} RT$$

$$m = Mw\left(\frac{PV}{RT}\right)$$

$$m = 4\ g\ mol^{-1}\left(\frac{\left(\frac{145 Lb\ in^{-2}}{14.7 Lb\ in^{-2}\ atm^{-1}}\right) \times \left(\frac{740\ cm^3}{1000\ cm^3 L^{-1}}\right)}{\left(0.08206\ L\ atm\ mol^{-1} K^{-1}\right) \times (295\ K)}\right) = 1.20\ g\ He$$

مثال (٣٥)

ملء إناء ذو حجم ثابت مقداره $1.20\ L$ بغاز النيتروجين (N_2) تحت درجة الحرارة والضغط القياسي. كم يصبح الضغط إذا رفعت درجة الحرارة الى ($90\ °C$)؟

الحل

الحجم في هذه الحالة ثابت ، وعدد المولات كذلك ثابت، والمتغير هنا هو درجة الحرارة والضغط .

$$P_1V = nRT_1 \quad P_2V = nRT_2$$

$$\frac{P_1V}{P_2V} = \frac{nRT_1}{nRT_2}$$

$$P_2 = P_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$P_2 = 1\text{atm} \times \frac{363\text{ K}}{298\text{ K}} = 1.22\text{ atm}$$

مثال (٤٥)

ما الحجم الذي تشغله كمية من غاز الهيدروجين تزن 2.5g عند الظروف القياسية (الكتلة الذرية = 1 = H). (R = 0.0821 L.atm /mol K)

الحل

$$PV = nRT$$

$$V = n\left(\frac{RT}{P}\right)$$

$$V = \left(\frac{m_{H_2}}{Mw_{H_2}}\right) \times \left(\frac{RT}{P}\right)$$

$$V = \left(\frac{2.5\text{ g}}{(2 \times 1)\text{g mol}^{-1}}\right) \times \left(\frac{0.0821\text{ L. atm mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 273\text{ K}}{1\text{atm}}\right)$$

$$V = (1.25\text{ mol}) \times \left(\frac{0.0821\text{L. atm mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 273\text{ K}}{1\text{atm}}\right)$$

$$V = 28\text{ L}$$

مـثـال (٥٥)

احسب حجم $(6.02 \times 10^{22}$ molecules$)$ جزيء من غاز الهيدروجين عند الشروط القياسية $(R = 0.0821\ L.\ atm\ mol^{-1}\ K^{-1})$

الحل

أولاً نحسب عدد المولات من العلاقة :

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$n = \frac{6.02 \times 10^{22}\ \text{molecules}}{6.023 \times 10^{23}\ \text{molecules/mole}}$$

$n = 0.1$ mole

حيث N : عدد الجزيئات، N_A : عدد أفوجادرو

وبالتالي لحساب حجم الغاز :

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{n\,R\,T}{P}$$

$$V = \frac{(0.1\text{mol}) \times (0.0821\ L.\ atm\ mol^{-1}K^{-1}) \times (273\ K)}{(1\ atm)}$$

$V = 2.24$ L

مـثـال (٦٥)

إذا كان 0.32 mol من غاز CO_2 يشغل حجماً قدره $8\ dm^3$ عند $100\ ^oC$ فما هو ضغط الغاز $(R = 0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}.\ K^{-1})$

الحل

نحول الحجم الى وحدة اللتر، وبما أن $(1\ dm^3 = 1\ L)$ وبالتالي فإن $(8\ dm^3 = 8\ L)$

ولكي نوجد الضغط :

$PV = nRT$

$$P = \frac{n\,R\,T}{V}$$

$$P = \frac{(0.32\text{ mol}) \times (0.0821\text{ L. atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (373\text{ K})}{(8\text{ L})}$$

$P = 1.225$ atm L

مثـال (٧٥)

ما عدد مولات عينة من غاز حجمها 200 ml جمعت عند درجة حرارة 45 °C وضغط قدره 800 mmHg ، علماً بأن : ($R = 0.0821$ L. atm. mol^{-1} K^{-1}).

الحل

نحول وحدة الحجم الى لتر بالقسمة على 1000 ، كذلك نحول وحدة الضغط الى atm بالقسمة على (760) ويمكن حساب عدد المولات من العلاقة:

$PV = nRT$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{\left(\frac{800\text{ mmHg}}{760\text{ mmHg/atm}}\right) \times \left(\frac{200\text{ ml}}{1000\text{ ml/L}}\right)}{(0.0821\text{ L. atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (318\text{ K})}$$

$n = 8.06 \times 10^{-3}$ mol

مثـال (٨٥)

إذا كانت كتلة (560 cm^3) من الغاز هي 1.55 g عند الظروف القياسية ، فاحسب الوزن الجزيئي لهذا الغاز ، علماً بأن : ($R = 0.0821$ L. atm. mol^{-1}. K^{-1}).

الحل

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{Mw} RT$$

$$Mw = \frac{m}{PV} RT$$

$$Mw = \left(\frac{1.55}{(1atm) \times (560\ cm^3/1000\ cm^3/L)}\right) \times (0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (273\ K)$$

$$Mw = 62\ g/mol$$

مثال (٩٥)

احسب الوزن الجزيئي لغاز إذا كان 5g منه تشغل حيزاً مقداره 0.75 L عند درجة قدرها (40 °C) و ضغط قدره (35 cm Hg)

الحل

$$P = \frac{35\ cm\ Hg}{76cmHg/1atm} = 0.46\ atm$$

$$T = 40 + 273 = 313\ K \quad PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{Mw} RT$$

$$Mw = \frac{mRT}{PV}$$

$$PV = \frac{5g}{Mw}(0.0821\ atm.Lmol^{-1}K^{-1}) \times (313\ K)$$

$$Mw = \frac{(5\ g) \times (0.0821\ atm.Lmol^{-1}K^{-1}) \times (313\ K)}{(0.46\ atm) \times (0.75\ L)}$$

$$Mw = 372.42\ g/mol$$

مثال (٠٦)

عند ضغط كمية من غاز CH_4 في إناء سعته 20 L بمقدار 190 cmHg فإذا علمت أن درجة الحرارة (-5 °C) فاحسب ما يلي :

أ) عدد المولات ب) الكتلة بالجرام ج) عدد الجزيئات

علماً بأن الكتل الذرية : (H = 1, C = 12) ، ($R = 0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}\ K^{-1}$).

الحل

نحول وحدات الضغط الى (atm) والحرارة الى (K) كما يلي :

$$P = \frac{190\ cmHg}{76\ cmHg/atm} = 2.5 atm$$

$$T = (-5\ {}^oC + 273) = 268\ K$$

أ) حساب عدد المولات n :

$$PV = nRT \quad n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(2.5\ atm) \times (20\ L)}{(0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (268\ K)}$$

$$n = 2.27\ mol$$

ب) حساب الكتلة بالجرام m :

$$Mw_{CH_4} = (12 + 4 \times 1 = 16)$$

$$m_{CH_4} = n \times Mw$$

$$m_{CH_4} = 2.27 \times 16$$

$$m_{CH_4} = 36.32\ g$$

ج) حساب عدد الجزيئات N :

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$N = n\,N_A$

$N = 2.27\ mol \times 6.023 \times 10^{23} molecules\ mol^{-1}$

$N = 1.37 \times 10^{24}$ molecules

مثـال (١٦)

احسب الوزن الجزيئي لغاز مثالي بوحدة $(g\ mol^{-1})$ وزنه 1.12 g في إناء حجمه 240 ml عند ضغط 755 torr ودرجة حرارة 100 ºC

الحل

$$P = \frac{755\ torr}{760\ torr/atm} = 0.993\ atm$$

$$V = \frac{240\ ml}{1000\ ml/L} = 0.24\ L$$

T = 100 ºC + 273 = 373 K

PV = nRT

$$PV = \frac{m}{Mw}RT$$

$$Mw = \frac{m}{PV}RT$$

$$Mw = \frac{(1.12\ g) \times (0.0821\ L.atm\ mol^{-1}K^{-1}) \times (373\ K)}{(0.993\ atm) \times (0.24\ L)}$$

Mw = 144 g/mol

مـثـال (٢٦)

نتج عن التحليل العضوي لمركب (H = 7%, C = 55.8 %, O = 37.2%)

فإذا بخرت عينة وزنها 1.45 g فوجدت أنها تشغل حيزاً قدره ($530\ cm^3$) عند 100 °C، وضغط (740 mmHg)، فأوجد الصيغة الجزيئية للمركب العضوي.

(الكتل الذرية : H = 1, C = 12, O = 16).

الحل

نحسب الوزن الجزيئي للصيغة الجزيئية كما يلي :

$$P = \frac{740\ mmHg}{760\ mmHg/atm} = 0.974\ atm$$

$$V = \frac{530\ cm^3}{1000\ cm^3/L} = 0.53\ L$$

T = 100 + 273 = 373 K

P V = n R T

$$P V = \frac{m}{Mw} R T$$

$$Mw = \frac{m R T}{P V}$$

$$Mw = \frac{(1.45\ g) \times (0.0821\ L\ atm\ mol^{-1}K^{-1}) \times (373\ K)}{(0.974\ atm) \times (0.53\ L)}$$

Mw = 86 g/mol

نوجد عدد مولات كل عنصر بافتراض أن المادة وزنها (100 g) وبالتالي فوزن الهيدروجين = 7.7 g، وزن الكربون يساوي (55.8 g)، ووزن الأكسجين يساوي (16 g)، والوزن الكلي للمركب :

$$m_O + m_H + m_C$$

$$37.2 + 7 + 55.8 = 100\ g$$

نوجد بعد ذلك عدد المولات لكل عنصر :

$$n_O = \frac{m_O}{Aw_O} = \frac{37.2}{16} = 2.325 \text{ mol}$$

$$n_H = \frac{m_H}{Aw_H} = \frac{7}{1} = 7 \text{ mol}$$

$$n_C = \frac{m_C}{Aw_C} = \frac{55.8}{12} = 4.65 \text{ mol}$$

وللحصول على الصيغة الأولية للمركب فإننا نقسم قيم عدد المولات أعلاه على أقل قيمة وهي (2.325)

وهي تمثل النسبة بين عدد الذرات :

$$C : H : O$$

$$\frac{4.65}{2.325} : \frac{7}{2.325} : \frac{2.325}{2.325}$$

$$2 : 3 : 1$$

وبالتالي فإن الصيغة الأولية للمركب هي : C_2H_3O

ووزن هذه الصيغة الأولية هي : $(2 \times 12 + 3 \times 1 + 1 \times 16 = 43)$

وبالتالي لمعرفة تكرار الصيغة الأولية في الصيغة الجزيئية :

$$\text{عدد تكرار الصيغة الأولية} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{وزن الصيغة الأولية}}$$

$$\text{عدد تكرار الصيغة الأولية} = \frac{86}{43} = 2$$

وبالتالي فإن الصيغة الجزيئية تكون : $2(C_2H_3O) = C_4H_6O_2$

مثال (٣٦)

وضعت عينة من غاز النيتروجين (N_2) في وعاء حجمه (0.29 L) عند (25 °C) فإذا أضيف إليها (0.1 g) من غاز الأكسجين O_2 بحيث أصبح الضغط داخل الوعاء (0.997 atm) احسب وزن النيتروجين عند نفس الدرجة. (الكتلة الذرية للنيتروجين = 14).

الحل

أولاً نحسب عدد مولات الأكسجين :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}}$$

$$n_{O_2} = \frac{0.1\ g}{(2 \times 16)\ g/mol} = 3.125 \times 10^{-3}\ mol$$

ونحسب عدد المولات الكلي (مولات النيتروجين + مولات الأكسجين) من العلاقة التالية :

$$P_tV = n_tRT$$

$$n_t = \frac{P_tV}{RT}$$

$$n_t = \frac{(0.997\ atm)\times(0.29\ L)}{(0.0821\ L.atm/K.mo) \times (25 + 273)}$$

$$n_t = 0.0118\ mol$$

وبالتالي يمكن حساب مولات النيتروجين كما يلي :

$$n_t = n_{O_2} + n_{N_2}$$

$$n_{N_2} = n_t - n_{O_2}$$

$$n_{N_2} = 0.0118 - 3.125 \times 10^{-3}$$

$$n_{N_2} = 8.675 \times 10^{-3}\ mol$$

ومنه يمكن حساب وزن النيتروجين :

$$m_{N_2} = n_{N_2} \times Mw$$

$$m_{N_2} = \left(8.675 \times 10^{-3}\right) \times (2 \times 14)$$

$$m_{N_2} = 0.2429\ g$$

مثـال (٤٦)

إذا كان لدينا كتلتين متساويتين من غازي (O_2) و (HBr) في وعائين منفصلين لهما نفس الحجم وعند نفس درجة الحرارة، فأي الوعائين يكون الضغط فيه أعلى. (الكتل الذرية :

(H =1, O = 16, Br = 80

الحـل

بكتابة معادلة الغاز الأول (O_2) والغاز الثاني (HBr) :

$$P_{O_2} . V = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} RT$$

$$P_{HBr} . V = \frac{m_{HBr}}{Mw_{HBr}} RT$$

$$m_{O_2} = m_{HBr}$$

وبقسمة معادلة غاز الأكسجين على معادلة غاز النيتروجين نحصل على :

$$\frac{P_{O_2} . V}{P_{HBr} . V} = \frac{\frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} RT}{\frac{m_{HBr}}{Mw_{HBr}} RT} \Rightarrow \frac{P_{O_2}}{P_{HBr}} = \frac{1}{Mw_{O_2}} \times \frac{Mw_{HBr}}{1}$$

$$\frac{P_{O_2}}{P_{HBr}} = \frac{Mw_{HBr}}{Mw_{O_2}} = \frac{81}{32}$$

وبذلك نلاحظ أن ضغط غاز الأكسجين أعلى من ضغط غاز HBr

مثال (٥٦)

احسب عدد ذرات الهيدروجين في (10 L) من غاز الهيدروجين عند الظروف القياسية .(R = 0.0821 at. L/mol K) (STP)

الحل

نحسب أولاً عدد مولات غاز الهيدروجين :

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(1\ atm) \times (10\ L)}{(0.0821\ L.atm\ mol^{-1}K^{-1}) \times (273\ K)} = 0.446\ mol$$

ويكون عدد جزيئات الهيدروجين:

$$N_{H_2} = n_{H_2} . N_A$$

$$N_{H_2} = 0.446\ mol \times 6.02 \times 10^{23}\ molecules/mol = 2.68 \times 10^{23}\ molecules$$

وحيث أن كل جزيء هيدروجين يحتوي على ذرتين ، فإن عدد ذرات الهيدروجين :

$$N_H = 2.68 \times 10^{23} \times 2 = 5.36 \times 10^{23}\ atoms$$

مثال (٦٦)

يبلغ حجم (10 g) من غاز (4.62 L) عند (35 ºC) وضغط (762 torr) فإذا تم إضافة (12.3 g) من نفس الغاز فاحسب الضغط الجديد للغاز عند (51 ºC) مع ثبات الحجم.

بالتعويض بالكمية (10 g) لإيجاد الوزن الجزيئي للغاز :

$$PV = \frac{m}{Mw} RT$$

$$Mw = \frac{m}{PV} RT$$

$$Mw = \frac{(10\ g) \times (0.0821\ L.atm\ mol^{-1}K^{-1}) \times (308\ K)}{(762\ torr/760\ torr\ atm^{-1}) \times (4.62\ L)}$$

Mw = 54.59 g/mol

ولحساب الضغط الجديد للكمية (10 + 12.3 = 22.3 g) :

$$PV = \frac{m}{Mw} RT \Rightarrow P = \frac{m}{MwV} RT$$

$$P = \frac{(22.3\ g) \times (0.0821\ L.atm\ mol^{-1}K^{-1}) \times (324\ K)}{(54.59\ g/mol) \times (4.62\ L)}$$

P = 2.35 atm

$$P = 2.35\ atm \times \left(\frac{760\ torr}{atm}\right) = 1786\ torr$$

مثال (٧٦)

أكمل الجدول التالي :

T (K)	T (°C)	N (molecule)	m (g)	n (mol)	V (L)	P (atm)	الغاز
298	**25**	**4.9×10^{22}**	**1.4**	**0.082**	**2**	**1**	**NH_3**
293	**20**	**6.02×10^{23}**	**2**	**1**	**26.7**	**0.9**	**H_2**
278	**5**	**6.02×10^{22}**	**4.4**	**0.1**	**10**	**0.23**	**CO_2**
300	**27**	**3.01×10^{23}**	**18.25**	**0.5**	**8.2**	**1.5**	**HCl**

مثال (٨٦)

أثبت أن ضغط كتلة معينة من غاز CO الموجود في إناء ذي حجم معين يساوي عند نفس الدرجة ضعف ضغط نفس الكتلة من غاز C_4H_8 الموجودة بنفس الحجم.

(الكتل الذرية : H = 1, C = 12, O = 16)

الحل ا

نأتي بمعادلة الغاز المثالي لكل غاز على حدة :

$$P_{CO}.V_{CO} = \frac{m_{CO}}{Mw_{CO}} RT .... 1$$

$$P_{C_4H_8}.V_{C_4H_8} = \frac{m_{C_4H_8}}{Mw_{C_4H_8}} RT ....2$$

بقسمة المعادلة (1) على المعادلة (2) :

$$\frac{P_{CO}.V_{CO}}{P_{C_4H_8}.V_{C_4H_8}} = \frac{\left(\frac{m_{CO}}{Mw_{CO}}\right) RT}{\left(\frac{m_{C_4H_8}}{Mw_{C_4H_8}}\right) RT}$$

$$\frac{P_{CO}}{P_{C_4H_8}} = \frac{Mw_{C_4H_8}}{Mw_{CO}}$$

$$\frac{P_{CO}}{P_{C_4H_8}} = \frac{56}{28} = \frac{2}{1}$$

وبذلك يتضح أن ضغط P_{CO} ضعف ضغط $P_{C_4H_8}$.

مثال (٩٦)

احسب قيمة ثابت الغازات العام (R) بوحدة $(Pa.\ m^3.\ mol^{-1}.\ K^{-1})$ بافتراض أن لديك مولاً واحداً من الغاز عند الظروف القياسية (STP)

الحل ا

$$P = 1\ atm = 101325\ Pa$$

$$V = 1\ L = 1 \times 10^{-3}\ m^3$$

$$T = 0\ ^oC = 273\ K$$

ومن المعلوم أن حجم مول واحد من أي غاز في الظروف القياسية :

$$(V = 22.4\ L = 22.4 \times 10^{-3}\ m^3)$$

ولحساب قيمة R :

$$R = \frac{P\,V}{n\,T}$$

$$R = \frac{101325\ Pa \times 22.4 \times 10^{-3}\ m^3}{1\ mol \times 273\ K}$$

$$R = 8.314\ Pa.\ m^3.\ mol^{-1}\ K^{-1}$$

مـثـال (٠٧)

كم تبلغ كثافة غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 عند درجة حرارة $(100\ ^oC)$ وضغط $(1.5\ atm)$؟ (علماً بأن الكتل الذرية $C = 12, O = 16$).

الحـل

نحسب أولاً الوزن الجزيئي لغاز ثاني أكسيد الكربون :

$$Mw_{CO_2} = 1 \times 12 + 2 \times 16 = 44\ g/mol$$

وبتطبيق العلاقة :

$$P\,Mw = d\,R\,T$$

$$d = \frac{P\,Mw}{R\,T}$$

$$d = \frac{(1.5\ atm)\times(44\ g/mol)}{(0.0821\ L.atm/K.mol)\times(373\ K)}$$

$$d = 2.16\ g/L$$

ولتحويل وحدة الكثافة الى g/cm^3 :

$$d = \frac{2.16\ g}{L}$$

$$d = \frac{2.16\ g}{1000\ cm^3}$$

$$d = 2.16 \times 10^{-3}\ g/cm^3$$

مثـال (١٧)

ما الوزن الجزيئي لغاز تبلغ كثافته عند الظروف القياسية $(0.00187\ g/cm^3)$.

الحـل

نحول أولاً كثافة الغاز الى وحدة g/L :

$$d = \frac{0.00187\ g}{cm^3}$$

$$d = \frac{0.00187\ g}{10^{-3}\ L}$$

$$d = 0.00187 \times 1000 = 1.87\ g/L$$

ولإيجاد الوزن الجزيئي للغاز نتبع العلاقة :

$$P\ Mw = d\ R\ T$$

$$Mw = \frac{d}{P}\ R\ T$$

$$Mw = \left(\frac{1.87\ g/L}{1atm}\right) \times (0.0821\ L.atm/K.mol) \times (273\ K)$$

$$Mw = 42\ g/mol$$

مثال (٢٧)

كمية من غاز مثالي تزن 10531 g ، تشغل حجماً قدره 1.531 ml عند درجة حرارة 10 ºC، وضغط 2 atm، احسب ضغط كمية أخرى من نفس الغاز تزن 0.28 g ، وتشغل 15.0 ml عند 25 ºC

الحل

$$P_1V_1 = n_1RT \quad \text{or} \quad P_1V_1 = \frac{g_1}{Mw}RT_1$$

$$P_2V_2 = n_2RT \quad \text{or} \quad P_2V_2 = \frac{g_2}{Mw}RT_2$$

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \frac{\left(\frac{g_1}{Mw}\right)RT_1}{\left(\frac{g_2}{Mw}\right)RT_2}$$

$$\Rightarrow P_2 = \frac{P_1V_1g_2T_2}{V_2g_1T_1} = \frac{(2\ \text{atm})\times(1.531 \times 10^{-3}\ \text{L})\times(0.28\ \text{g})\times(298\ \text{K})}{(150 \times 10^{-3}\ \text{L})\times(1.531\ \text{g})\times(283\ \text{K})}$$

$$P_2 = 0.00306\ \text{atm}$$

مثال (٣٧)

احسب عدد جزيئات الهواء (الذي يشتمل على أكسجين بنسبة 21% ، ونيتروجين بنسبة 79%) التي تصطدم في الثانية بجدار إناء كروي، نصف قطره 10.0 cm، عند درجتي (0 ºC, 100 ºC)، وذلك عند ضغط يساوي (1 atm) عند البداية (أي عند 0 ºC).

الحل

أولاً / نحسب حجم الإناء الكروي من العلاقة :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3} \times \frac{22}{7} \times (10)^3 = 4190\ \text{cm}^3 = 4.19\ \text{L}$$

وحيث أن $P_t = 1$ atm، ومنه فإن الضغط الجزئي للغازين :

$PN_2 = 0.79$ atm, $PO_2 = 0.21$ atm

ولحساب عدد الجزيئات فإننا نتبع العلاقة :

عدد الجزيئات = عدد المولات × عدد أفوجادرو

$$N = n \cdot N_A$$

لذلك نحسب أولاً عدد المولات لكل غاز وذلك من العلاقات التالية :

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{N_2} = \frac{0.79 \text{ atm} \times 4.19 \text{ L}}{0.082 \text{ L atm/K mol} \times 273 \text{ K}} = 0.14786 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{0.21 \text{ atm} \times 4.19 \text{ L}}{0.082 \text{ L atm/Kmol} \times 273 \text{ K}} = 0.0393 \text{ mol}$$

ولحساب عدد الجزيئات N :

$$N_{N_2} = N_A \times n_{N_2}$$

$$N_{N_2} = 6.023 \times 10^{23} \times 0.14786 = 8.9 \times 10^{22} \text{ molecules}$$

$$N_{O_2} = N_A \times n_{O_2}$$

$$N_{O_2} = 6.023 \times 10^{23} \times 0.0393 = 2.366 \times 10^{22} \text{ molecules}$$

ثانياً / عند درجة الحرارة 100 °C :

عند هذه الدرجة فإن الضغط الكلي غير معروف كما في الحالة الأولى، ولكن الضغط الإبتدائي لكل غاز معلوم، لذلك لحساب الضغط الجزئي لكل غاز عند الدرجة الجديدة نتبع العلاقة :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\frac{(P_{N_2})_1}{T_1} = \frac{(P_{N_2})_2}{T_2}$$

$$(P_{N_2})_2 = (P_{N_2})_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 0.79 \times \left(\frac{373}{273}\right) = 1.079 \text{ atm}$$

ولحساب الضغط الجزئي لغاز الأكسجين نتبع نفس العلاقات :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$\frac{(P_{O_2})_1}{T_1} = \frac{(P_{O_2})_2}{T_2}$$

$$(P_{O_2})_2 = (P_{O_2})_1 \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 0.21 \times \left(\frac{373}{273}\right) = 0.28692 \text{ atm}$$

ومن ثم نحسب عدد المولات لكل غاز عند الضغط الجديد:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n_{N_2} = \frac{1.079 \text{ atm} \times 4.19 \text{ L}}{0.082 \text{ L atm/K mol} \times 373 \text{ K}} = 0.14786 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{0.28692 \text{ atm} \times 4.19 \text{ L}}{0.082 \text{ L atm/Kmol} \times 373 \text{ K}} = 0.0393 \text{ mol}$$

وهو نفس العدد من المولات عند الضغط ودرجة الحرارة السابقة، وبالتالي فإن عدد المولات أو الجزيئات ثابت لا يتغير بتغير درجة الحرارة أو الضغط.

مـثـال (٤٧)

وعاء (A) حجمه (500 ml) متصل بوعاء آخر (B) حجمه 1000 ml، وكلاهما مملوء بالهواء عند (STP) سخن الوعاء B الى 100 ºC

أ) احسب ضغط الغاز عند هذه الدرجة

ب) احسب وزن الهواء الذي انتقل من B الى A

علماً بأن : (كثافة الهواء = 1.29 g/L عند STP).

الحـل

يمكن حساب ضغط الغاز بتطبيق العلاقة للقانون الموحد للغازات :

$$\frac{P_oV}{T_o} = \frac{PV}{T}$$

$$\frac{P_o(V_A + V_B)}{T_1} = P\left(\frac{V_A}{T_o} + \frac{V_B}{T_o + 100}\right)$$

$$\Rightarrow P = \frac{\frac{P_o(V_A + V_B)}{T}}{\left(\frac{V_B}{T_o} + \frac{V_A}{T_o + 100}\right)} = \frac{\frac{P_o(V_A + V_B)}{T_o}}{\frac{V_A(T_o + 100) + T_oV_B}{T_o(T_o + 100)}} = \frac{P_o(V_A + V_B)}{V_A(T_o + 100) + T_oV_B} \times \frac{T_o(T_o + 100)}{T_o}$$

$$\Rightarrow P = \frac{P_o(V_A + V_B)(T_o + 100)}{V_A(T_o + 100) + T_oV_B}$$

$$P = \frac{76\ cmHg\ (500\ cm^3 + 1000\ cm^3)\ (273 + 100)}{500\ cm^3 \times 373\ K + 273\ K \times 1000\ cm^3} = \frac{76\ cmHg \times 1500\ cm^3 \times 373\ K}{500\ cm^3(273 + 100\ K) + 273\ K \times 1000\ cm^3}$$

P = 92.6cm Hg

وبالنسبة للوعاء B قبل التسخين وبعده، وبتطبيق القانون العام للغازات نجد أن:

$$P_oV = n_oRT_o,\ P\ V = n\ R\ T$$

$$\frac{P_oV}{P\ V} = \frac{n_oRT_o}{n\ R\ T} \Rightarrow \frac{P_o}{P} = \frac{n_oT_o}{n\ T}$$

$$P_on\ T = P\ n_oT_o$$

$$\frac{n}{n_o} = \frac{PT_o}{P_oT} = \frac{92.6 \times 273}{76 \times 373} = 0.89$$

ويعني ذلك أن ما يتبقى من الهواء في الوعاء B بعد التسخين يشكل 89% وما تسرب منه الى الوعاء A عبارة عن 11% وبذلك تكون كتلة الهواء المتسرب الى الوعاء A هي :

$$0.11 \times 1.29 = 0.1419\ g$$

مثـال (٥٧)

كمية من غاز كتلها 0.0825 g تشغل حجماً قدره 27.34 ml عند 16.5 ºC وضغط 704 mmHg احسب الوزن الجزيئي للغاز.

الحل

$$PV = \frac{m}{Mw} RT$$

$$Mw = \frac{m}{PV} RT$$

$$Mw = \frac{0.0825\ g}{\left(\frac{704\ mmHg}{760\ mmHg/atm}\right) \times \left(\frac{27.34\ ml}{1000\ ml/L}\right)} \times 0.082\ atm.L/mol.K \times 289.5\ K = 77.3\ g/mol$$

مثال (٦٧)

غلاية سعتها 8 L صممت لكي تتحمل ضغوطاً حتى 1000 atm، وإذا كان في الغلاية 1.5 Kg من بخار الماء، وضح الى أي درجة حرارة يمكن تسخين تلك الغلاية قبل أن تنفجر.

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$PV = \frac{m}{Mw} RT$$

$$T = \frac{P\ V\ Mw}{m\ R} = \frac{1000\ atm \times 8\ L \times 18\ g/mol}{1500\ g \times 0.082\ atm.\ L/K.mol} = 1170\ K\ \ (897\ ^oC)$$

مثال (٧٧)

كثافة الثلج الجاف (ثاني أكسيد الكربون الصلب) تساوي $1.56\ g/cm^3$ أوجد حجم المول، والحجم لكل جزيء. (الوزن الجزيئي لـ CO_2 يساوي 44.01 g/mol).

الحل

وزن المول الواحد من الثلج الجاف لثاني أكسيد الكربون CO_2 = 44.01 g/mol

ومن العلاقة بين الكثافة والحجم :

$d = \frac{m}{V}$

$V = \frac{m}{d} = \frac{44.01\ g}{1.56\ g/cm^3} = 28.2\ cm^3/mol$

1mol of CO_2 contains N_A molecules = 6.022×10^{23} molecules

$\Rightarrow V(\text{one molecule}) = \frac{28.2\ cm^3/mol}{6.022 \times 10^{23}\ molecules/mol} = 4.68 \times 10^{-23}\ cm^3/molecule$

مـثـال (٨٧)

احسب الحجم الذي يشغله (0.25 mol) من غاز الأكسجين عند ضغط (0.5 atm) ودرجة حرارة (50 °C) علماً بأن : (R = 0.08206 L.atm/K.mol).

الحـل

$P V = n R T$

$0.5\ atm \times V = (0.25\ mol) \times (0.08206\ atm\ L/K\ mol) \times (298\ K)$

$V = \frac{(0.25\ mol) \times (0.08206\ atm\ L/K\ mol) \times (298\ K)}{0.5} = 12.23\ L$

مـثـال (٩٧)

ما الحجم الذي يشغله (3.4 g) من غاز النشادر NH_3 عند درجة حرارة (27 °C) وضغط (2 atm)؟

$(Mw_{NH_3} = 17,\ m_{NH_3} = 3.4\ g.\ R = 0.0821\ L\ atm/K.\ mol)$

الحـل

والقانون PV = nRT يمكن كتابته بصيغة أخرى :

$$PV = \left(\frac{m}{Mw}\right) RT$$

$$V = \left(\frac{m}{Mw}\right) \frac{RT}{P}$$

$$V = \frac{3.4\ g}{17\ g\ mol^{-1}} \times \frac{0.0821\ L\ .\ atm\ mol^{-1} K^{-1} \times 300\ K}{2\ atm}$$

$$V = 2.463\ L$$

مـثـال (٠٨)

احسب الوزن الجزيئي لغاز ما إذا كان (10 g) من هذا الغاز تشغل (2.8 L) عند (27 °C) وضغط (2 atm) حيث : (R = 0.0821 atm L/mol K).

الحـل

$$P\ V = \frac{m}{Mw} R\ T$$

$$Mw = \frac{m}{PV} R\ T$$

$$Mw = \frac{10\ g}{2\ atm \times 2.8 L} \times (0.0821\ atm\ L/Kmol)\ (300\ K)$$

$$Mw = 44\ g/mol$$

مـثـال (١٨)

ما كثافة غاز (C_2H_6) بوحدات g/L عند درجة حرارة 27 °C وضغط 1.2 atm؟ (V = 1 L, R = 0.0821 atm. L/K. mol).

الحل

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{Mw} RT$$

$$PMw = \frac{m}{V} RT$$

$$PMw = dRT$$

$$d = \frac{PMw}{RT}$$

$$d = \frac{1.2\ atm \times 30\ g/mol}{(0.0821\ atm.L/mol\ K) \times 300\ K} = 2.46\ g/L$$

مثال (٢٨)

$(560\ cm^3)$ من غاز ثاني أكسيد الكربون وزنه $(1\ g)$ في درجة حرارة وضغط معينين، وغاز آخر وزنه $(1.5\ g)$ يشغل حجماً مقداره $(880\ cm^3)$ في الدرجة الحرارية نفسها والضغط نفسه. أوجد الوزن الجزيئي لهذا الغاز المجهول.

الحل

يمكن تطبيق العلاقة

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{Mw} RT$$

$$\Rightarrow Mw = \frac{m}{PV} RT$$

وبالتالي :

$$Mw = \frac{m}{PV}RT$$

$$\frac{Mw_{CO_2}}{Mw_X} = \frac{\frac{m_{CO_2}RT}{PV_{CO_2}}}{\frac{m_X RT}{PV_X}} \Rightarrow \frac{Mw_{CO_2}}{Mw_X} = \frac{\frac{m_{CO_2}}{V_{CO_2}}}{\frac{m_X}{V_X}}$$

$$\frac{44}{Mw_x} = \frac{\frac{1}{560}}{\frac{1}{880}} \Rightarrow Mw_X = 42 \text{ g/mol}$$

كثافة الغاز (d) وكتلته المولية (Mw)

Gas Density and Molar Mass

استعمال قوانين الغازات لتعيين الوزن الجزيئي

كثافة المادة هي كتلة حجم معين من المادة عند درجة حرارة معينة :

$$d = \left(\frac{m}{V}\right)$$

وبسبب تأثير درجة الحرارة على حجم الغاز مقارنة بأثره على حجم السائل أو الصلب فإنه يمكن استخدام القانون العام للغازات لمعرفة كثافة الغاز عند الظروف المختلفة.ومن القانون العام للغازات المثالية يمكن إيجاد العلاقة بين كثافة غاز وكتلته المولية (وزنه الجزيئي Mw).**وتعتبر طريقة تعيين الوزن الجزيئي باستخدام قوانين الغازات من أفضل الطرق** المستعملة في حالة المواد التي يمكن دراستها في الحالة الغازية وتنطبق عليها قوانينالغازات. فكما سبق أن درسنا أن مولاً واحداً من أي غاز يشغل حجماً قدره (22.4 L) في الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة (1 atm, 25 °C) . وبذلك لتعيين الوزن الجزيئي لغاز ما، علينا قياس أو حساب وزن 22.4 L منه في الظروف القياسية.

$$PV = n\,R\,T$$

$$P\,V = \frac{m}{Mw} RT$$

$$P\,Mw = \frac{m}{V}(RT)$$

$$P\,Mw = d\,R\,T$$

حيث :

m : كتلة الغاز بوحدة Mwg : الوزن الجزيئي بوحدة (g/mol)

d : الكثافة بوحدة g/L عند استخدام الحجم بوحدة اللتر.

ويمكن أن تكون وحدة الكثافة g/ml وهي نفسها الوحدة g/cm^3 حيث أن : $(1\ ml = 1\ cm^3)$ ، أي بشكل عام جرام/وحدة الحجم.

R : ثابت الغازات العامة (0.0821 L. atm/mol K).

الـوزن الجـزيـئـي لـلغـاز بـطـريـقـة الـكـثـافـة الحـديـة

Molecular Weight of A gas by Limiting Density Method

إن معادلة الغاز المثالي الذي يحتوي على عدد مولات (n) وحجم (V) هي :

$$PV = nRT$$

وعندما يكون وزن الغاز (m) ووزنه الجزيئي (Mw) فإن عدد مولات الغاز هي :

$$n = \frac{m}{Mw}$$

وبالتالي فإن معادلة الغاز المثالي تصبح :

$$P\,V = \frac{m}{Mw}\,R\,T$$

وبإجراء بعض التعديلات على هذه المعادلة :

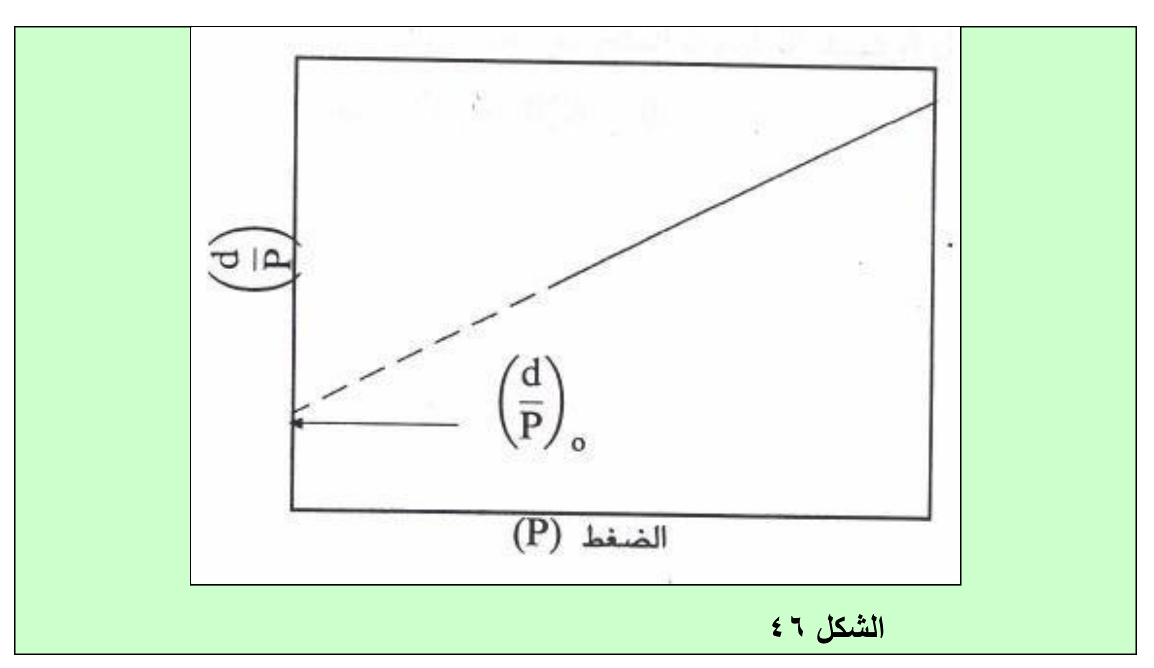
$$P\,Mw = \frac{m}{V}\,RT$$

$$P\,Mw = d\,R\,T$$

$$\Rightarrow Mw = \left(\frac{d}{P}\right) R\,T$$

وتمثل هذه، العلاقة بين كثافة الغاز ووزنه الجزيئي.

وبما أن (Mw)، و (R) ثابتة عند درجة حرارية معينة فإن $\left(\frac{d}{P}\right)$ يكون ثابتاً ولا يعتمد على (P) وهذا صحيح بالنسبة للغاز المثالي فقط (شكل ٤٦). أما بالنسبة للغاز الحقيقي فقد وجد أن $\left(\frac{d}{P}\right)$ يتغير بتغير الضغط (P) (شكل ٤٦).



الشكل ٤٦

لذا فإن في حالة الغاز المثالي فإن العلاقة بين $\left(\frac{d}{P}\right)$ والضغط (P) تكون علاقة خطية كما يلي :إن إيصال الخط المستقيم الى قيم ضغوط منخفضة والى ضغط صفر يجعلنا نتكلم عن الغاز المثالي عند الضغوط المنخفضة وإن القيمة $\left(\frac{d}{P}\right)_o$ تسمى بالقيمة الحدية limiting Value وتكون المعادلة :

$$Mw = \frac{d}{P} R\,T$$

بالصورة التالية :

$$Mw = \left(\frac{d}{P}\right)_0 RT$$

والتي يمكن من خلالها حساب الوزن الجزيئي للغاز.

تعرف هذه الطريقة بطريقة الكثافة الحدية limiting Density Method لحساب الوزن الجزيئي للغاز.

وتعتبر هذه الطريقة من الطرق المضبوطة جداً وتستخدم في بعض الأحيان لحساب الوزن الذري المضبوط لبعض العناصر.فمثلاً لقد وجد أن الوزن الجزيئي المضبوط للأمونيا بهذه الطريقة هو (17.034)، ولما كان الوزن الذري للهيدروجين هو (1.0080) فإن الوزن الذري للنيتروجين هو :

$$17.034 = \text{Atomic weight of } N_2 + 3 \times 1.0080$$

$$\text{Atomic weight } (N_2) = 17.034 - 3.024 = 14.010$$

إن كثافة الغاز عند ضغط معين يمكن حسابها بطرق عديدة ومن أكثر الطرق شيوعاً هي طريقة ركنولت Regnualt's method :

طريقة ركنولت لحساب كثافة الغاز

الخطوات :

- وفي هذه الطريقة فإنه يتم ملء إناء زجاجي بالغاز عند ضغط معين
- ثم يتم وزنه.
- ثم يحدد وزن الغاز من معرفة وزن الإناء فارغاً ووزن الإناء مع الغاز فإن الفرق في الوزنين يمثل وزن الغاز
- تحدد كثافة الغاز بقسمة وزنه على حجمه وهذا يمثل كثافة الغاز في ضغط معين.

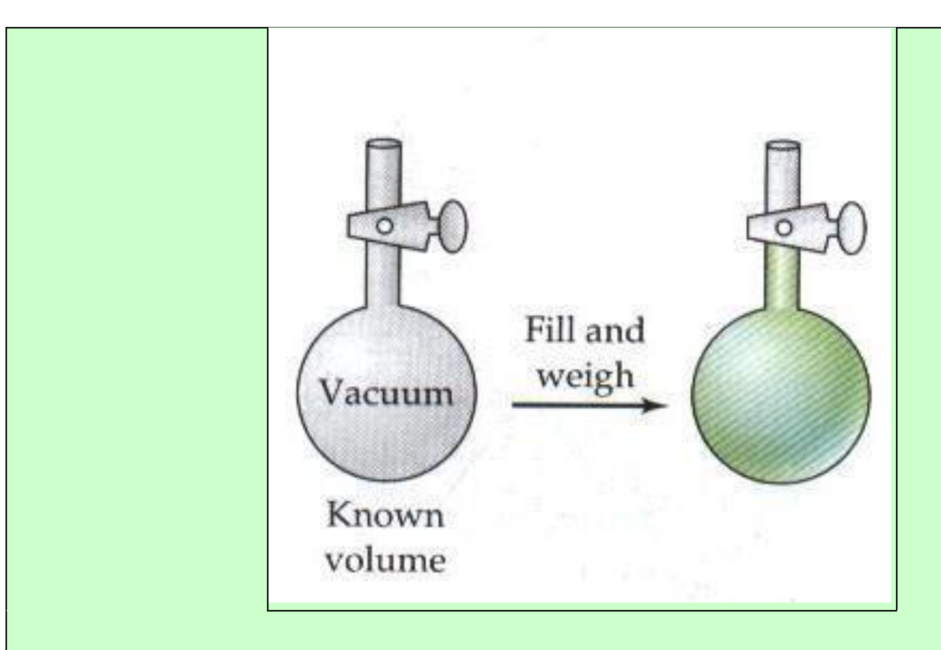


Fig. 65 : Determining the density of an unknown gas. A bulb of known volume is evacuated, weighed when empty, filled with gas at a known pressure and temperature, and weighed again. Dividing the mass by the volume gives the density.

كما ويمكن حساب الوزن الجزيئي للمواد المتطايرة Volatile Substances بطريقة فكتور ماير Victor –Mayer Method.

طريقة فكتور ماير لحساب الوزن الجزيئي للمواد المتطايرة

وفيها :

- يتم تحويل وزن معين من المادة الى بخار مما يسبب إزاحة حجم معين من الهواء بقدر حجم المادة المراد قياس وزنها الجزيئي.
- يجمع الهواء فوق الماء وأن هذا الحجم مقاس في الضغط الجوي وفي درجة حرارة معينة.

مـثـال (٣٨)

ما كثافة غاز CO_2 عند الظروف القياسية (STP).

الحـل

$$Mw_{CO_2} = (1 \times 12 + 2 \times 16) = 44 \text{ g/mol}$$

$$PMw = d\,RT$$

$$d = \frac{P\,Mw}{R\,T}$$

$$d = \frac{(1\text{atm}) \times (44 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ atm.L.mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (273 \text{ K})}$$

$$d = 1.96 \text{ g/L}$$

ويمكن حل المسألة بطريقة أخرى وهي أنه من المعلوم أن حجم (1 mol) من أي غاز = 22.4 L

ووزن المول الواحد من غاز CO_2 = 44 g وبالتالي يمكن حساب الكثافة كما يلي :

$$d = \frac{m}{V}$$

$$d = \frac{44 \text{ g}}{22.4 \text{ L}}$$

$$d = 1.96 \text{ g/L}$$

مـثـال (٤٨)

ما كثافة غاز الأكسجين O_2 عند الظروف القياسية (STP)

(الكتلة الذرية للأكسجين = 16).

الحـل ا

$Mw_{O_2} = 2 \times 16 = 32$ g/mol

$PMw = d R T$

$d = \frac{P Mw}{RT}$

$d = \frac{1 atm \times 32 g/mol}{(0.082 L.atm/mol K) \times (273 K)}$

$d = 1.43$ g/L

طـريـق أخـرى لـلـحـل :

حجم مول واحد من غاز الأكسجين عند درجة حرارة (0 ºC) هو 22.4 L، ووزن المول الواحد يساوي 32 g/mol

وبالتالي فإن :

$$d = \frac{m}{V} = \frac{32 g}{22.4 L}$$

$d = 1.43$ g/L

مـثـال (٥٨)

احسب كثافة غاز (N_2) عند (- 5º C) وضغط (74 cm Hg) (الوزن الذري للنيتروجين = 14).

الحـل ا

$P = \frac{74 cm Hg}{76 cm Hg/atm} = 0.974$ atm

$T = (-5 + 273) = 268$ K

$Mw_{N_2} = 2 \times 14 = 28$ g/mol

$P Mw = d R T$

$$d = \frac{P Mw}{R T} = \frac{(0.974 atm) \times (28 g/mol)}{(0.0821 L. atm K^{-1} mol^{-1}) \times (268 K)} = 1.24 g/L$$

مـثـال (٦٨)

ما الوزن الجزيئي لغاز كثافته (1.23 g/L) عند الظروف القياسية (STP)

.(R = 0.0821 L. atm/mol. K)

الحـل

$$PMw = dRT$$

$$Mw = \frac{dRT}{P}$$

$$Mw = \frac{(1.23\ g/L) \times (0.0821\ L\ atm\ mol^{-1}K^{-1}) \times (273\ K)}{(1\ atm)}$$

$$Mw = 27.57\ g/mol$$

مـثـال (٧٨)

ما الوزن الجزيئي لغاز كثافته (2.3 g/L) عند درجة حرارة (- 25 °C) وضغط قدره (2.35 atm) حيث ($R = 0.0821$ L. atm. mol^{-1} K^{-1})

الحـل

$$PMw = dRT$$

$$Mw = \frac{dRT}{P}$$

$$Mw = \frac{(2.3\ g/L) \times (0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}K^{-1}) \times (-25 + 273)}{(2.35\ atm)}$$

$$Mw = 19.93\ g/mol$$

مـثـال (٨٨)

إذا كانت كثافة غاز الآرجون (Ar) عند (- 5 °C) تساوي (1 g/L) احسب الضغط بوحدة (atm) عند نفس الدرجة (الوزن الذري للآرجون = 40).

الحل

$$PMw = d\,R\,T$$

$$P = \frac{d\,R\,T}{Mw}$$

$$P = \frac{(1\ g/L) \times (0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}\ K^{-1}) \times (-5 + 273)}{40}$$

$$P = 0.55\ atm$$

مثال (٩٨)

إذا فرض أن مركز الشمس يتكون من غازات متوسط وزنها الجزيئي (2 g/mol) وكثافتها $(1.4\ g/cm^3)$ وضغطها $(1.4 \times 10^9\ atm)$ احسب درجة الحرارة في مركز الشمس $(R = 0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}\ K^{-1})$

الحل

الكثافة لا بد أن تكون بوحدة (g/L) :

$$d = \frac{0.0014\ g}{cm^3}$$

$$d = \frac{0.0014\ g}{\frac{1 cm^3}{1000\ cm^3/L}}$$

$$d = \frac{(0.0014\ g)}{0.001\ L} = 1.4\ g/L$$

ويمكن حساب درجة الحرارة كما يلي :

$$P\,Mw = d\,R\,T$$

$$T = \frac{P\,Mw}{d\,R}$$

$$T = \frac{(1.4 \times 10^9\ atm) \times (2\ g/mol)}{(1.4\ g/L) \times (0.0821\ L.atm\ mol^{-1}K^{-1})} = 2.44 \times 10^{10}\ K$$

مثال (٠٩)

إذا كان ضغط غاز الإيثان(C_2H_6) هو (1.2 atm) ودرجة حرارته ($27\ ^oC$) أوجد كثافة هذا الغاز بوحدة (g/ml)، علماً بأن : (الكتل الذرية) : (H = 1, C = 12).

الحل

$$PMw = d\,R\,T$$

$$d = \frac{PMw}{RT}$$

$$d = \frac{(1.2\ atm) \times (2 \times 12 + 6 \times 1)}{(0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1} K^{-1}) \times (300\ K)}$$

$$d = 1.46\ g/L$$

ونحول هذا القيمة الى وحدة g/ml كما هو مطلوب في السؤال :

$$d = \frac{1.46\ g}{L} = \frac{1.46\ g}{1000\ ml} = 1.46 \times 10^{-3}\ g/ml$$

حسابات على التفاعلات غازية

مثال (١٩)

احسب حجم غاز الكلور (Cl_2) الذي يمكن الحصول عليه من تفاعل (9.125 g) من كلوريد الهيدروجين (HCl) عند (20 °C) وضغط قدره (836 mmHg) مع فائض من $KMnO_4$ حسب التفاعل التالي :

$$2KMnO_4 + 16HCl \longrightarrow 8H_2O + 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2$$

الحل

أولاً نوجد عدد مولات غاز الكلور المتكونة ومن ثم نعوض بهذا العدد في معادلة الغاز المثالي لنحسب الحجم.

حساب عدد مولات غاز HCl المتفاعلة :

$$n_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{Mw_{HCl}}$$

$$n_{HCl} = \frac{9.125g}{(1 + 35.5)} = 0.25\ mol$$

ومن المعادلة :

$$16\ mol\ HCl \longrightarrow 5\ mol\ Cl_2$$

$$0.25\ mol\ HCl \longrightarrow n_{Cl_2}$$

$$n_{Cl_2} = \frac{5 \times 0.25}{16} = 0.0781\ mol$$

ولحساب حجم غاز الكلور المتكون نعوض في معادلة الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$V = \frac{0.0781\ mol \times 0.0821\ L.atm\ mol^{-1}K^{-1} \times (20 + 273)^{o}K}{\left(\frac{836\ mmHg}{760\ mmHg\ atm^{-1}}\right)} = 1.71\ L$$

مثـال (٢٩)

احسب وزن هيدريد الكالسيوم اللازم CaH_2 لإنتاج (0.6 L) من غـاز الهيدروجين (H_2) عند درجة حرارة (20 °C) وضغط (1.0 atm) حسب التفاعل التالي :

$$CaH_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2(g)$$

الحـل

نحسب أولاً عدد مولات غاز الهيدروجين الناتجة من المعطيات في السؤال بتطبيق قـانون الغاز المثالي :

$$P_{H_2}V = n_{H_2}RT$$

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2}V}{RT}$$

$$n_{H_2} = \frac{1.0\ atm \times 0.6\ L}{0.0821\ L.atm\ mol^{-1}\ K^{-1} \times (20 + 273)\ K}$$

$$n_{H_2} = 0.025\ mol$$

ومن المعادلة :

$$1\ mol\ CaH_2 \longrightarrow 2\ mol\ H_2$$

$$n_{CaH_2} \longrightarrow 0.025\ mol\ H_2$$

$$n_{CaH_2} = \frac{1 \times 0.025}{2}$$

$$n_{Ca(OH)_2} = 0.0125\ mol$$

ولتحويل هذه الكمية الى وزن بالجرام :

$$n_{CaH_2} = \frac{m_{CaH_2}}{Mw_{CaH_2}}$$

$$m_{CaH_2} = n_{CaH_2} \times Mw_{CaH_2}$$

$$m_{CaH_2} = 0.0125\ mol \times (40 + 2 \times 1)\ g\ mol^{-1}$$

$$m_{CaH_2} = 0.525\ g$$

مثال (٣٩)

كم لتراً من غاز الهيدروجين في الشروط القياسية ينتج من تفاعل 15 g من الكالسيوم :

$$Ca + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$

(الكتلة الذرية للكالسيوم = 40).

الحل

نوجد عدد مولات الكالسيوم المتفاعلة :

$$n_{Ca} = \frac{m_{Ca}}{Mw_{Ca}}$$

$$n_{Ca} = \frac{15\ g}{40\ g\ mol^{-1}}$$

$$n_{Ca} = 0.375\ mol$$

ومن المعادلة :

$$1\ mol\ Ca \longrightarrow 1 mol\ H_2$$

$$0.375\ mol\ Ca \longrightarrow n_{H_2}$$

$$n_{H_2} = \frac{1 \times 0.375}{1} = 0.375\ mol$$

ولحسم حجم غاز الهيدروجين نطبق معادلة الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$V = \frac{0.375\ mol \times 0.0821\ L.\ atm\ mol^{-1}K^{-1} \times 273\ K}{1\ atm}$$

$$V = 8.40\ L$$

مثال (٤٩)

عند الظروف المعيارية (القياسية)، احسب عدد لترات ثاني أكسيد الكربون CO_2 الناتج من تفاعل (0.05 mol) من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ حسب التفاعل التالي :

$$CaCO_3(S) + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2(g)$$

الحل

الجواب : 1.12 L

مثال (٥٩)

احسب حجم غاز الهيدروجين الناتج من تفاعل 4.6 g من الصوديوم Na عند (40 ºC) وضغط قدره (0.8 atm) حسب التفاعل التالي :

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

الحل

الجواب : 3.2 L

مـثـال (٦٩)

ما وزن كلورات البوتاسيوم المتفككة لدى الحصول على (100 L) من الأكسجين في الشروط النظامية :

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$

الأوزان الذرية (K = 39.1, Cl = 35.5, O = 16)

الحل

الجـواب : 364.49 g

مـثـال (٧٩)

احسب وزن الإيثانول C_2H_5OH اللازم للتفاعل مع (146 L) من الأكسجين (O_2) عند (27 °C) وضغط قدره (91.2 cmHg) حسب التفاعل :

$$C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

الكتل الذرية (H = 1, C = 12, O = 16)

الحل

الجـواب : 109.066 g

مـثـال (٨٩)

مـا حجـم الأكـسجين عنـد (STP) الـذي يمكـن إنتاجـه بتـسخين (112 g) مـن كلـورات البوتاسيوم $(KClO_3)$.

$$2KClO_3(s) \xrightarrow[\text{heat}]{MnO_2} 2KCl(s) + 3O_2(s)$$

الحل

الحجم VO_2 = 30.7 L

مثـال (٩٩)

خليط من (1.80 g) من كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$) و كلوريد البوتاسيوم (KCl) سخنت حتى تحلل كل ($KClO_3$) . وبعد التجفيف ، فإن الأكسجين المتحرر احتل (405 ml) عند (25 °C) عندما كان الضغط البارومتري (745 torr).

أ) كم مولاً من الأكسجين أنتج؟

ب) ما نسبة $KClO_3$ في الخليط؟

الحل

أ) عدد مولات الأكسجين تساوي (0.0162 mol) ب) $\%KClO_3 = 73.3\ \%$

قـانـون د الـتـون لـلـضـغـوط الجـزئـيـة
Dalton’s Law of Partial Pressures (1807)

كان من الاهتمامات الرئيسة للعالم دالتون دراسة الظروف المناخية والجوية . ولقد احتفظ لمدة ٧٥ عاماً بكتيب خاص دون فيه "ملاحظات على الطقس" ووصف فيه بعض الأجهزة المستعملة في قياس الظروف المناخية، كمقياس درجة الحرارة، ومقياس الضغط الجوي، ومقياس درجة تشبع الهواء ببخار الماء الجوي.

وقد أدت دراسته لتركيب الهواء الجوي الى وضع النظرية الذرية. كما أن دراسته لتغير ضغط بخار الماء في الجو أدت الى اكتشافه لعلاقة أولية بسيطة تتضمن الضغط الكلي لخليط غازي. **فقد وجد أن درجة تشبع الهواء الجوي ببخار الماء تعتمد فقط على درجة الحرارة.** فعند درجة (25 °C) يكون أعلى ضغط يحصل عليه بخار الماء هو 24 mm Hg، وهذا يعني أنه إذا سمح للماء أن يتبخر داخل وعاء مغلق، فإن ضغط بخار الماء يصل الى حد أقصى مقداره 24 mmHg عند درجة 25 °C.وبذلك إذا كان الهواء موجوداً داخل الوعاء وضغطه يساوي 760 mmHg فإن الضغط الكلي داخل الوعاء :

$$P_t = P_{air} + P_{H_2O}$$

$$P_t = 760 + 24 = 784 \text{ mmHg}$$

أما إذا كان الوعاء مفرغاً من الهواء وضغطه = صفراً، فإن الضغط الكلي في هذه الحالة يساوي ضغط بخار الماء (24 mmHg) .

وقد أجرى دالتون التجربة باستعمال غازات أخرى وحصل على نفس النتيجة. فمثلاً إذا احتوى الإناء على غاز النيتروجين(N_2) وضغطه 500 mmHg ففي وجود الماء يرتفع الضغط الى 524 mmHg عند درجة 25 °C.

وعلى أساس هذه الدراسات فقد استنتج عام (1801) أن :

" الضغط الكلي لخليط من الغازات لا تتفاعل مع بعضها يساوي مجموع الضغوط الجزئية لهذه الغازات إذا شغل كل غاز الحيز بمفرده".

وهذا يعني أن الضغط الجزئي الناتج من غاز موجود مع مجموعة من الغازات دون أنتتفاعل كيميائياً يساوي ضغط الغاز بمفرده. وبذلك سوف نتعامل مع كل غاز في مزيج من الغازات كما لو كان هو الغاز الوحيد الموجود.

إن المسافات الكبيرة التي تفصل بين جزيئات الغاز كفيلة بأن تضمن لكل غاز استقلالاً عن غيره في الخليط، وحرية في حركة جزيئاته. وعلى هذا الأساس نتوقع أن يؤثر كل من الغازات بضغط خاص به، وكأنه الوحيد الذي يشغل الحجم المحدد، وأن يكون الضغط الكلي للمخلوط مجموع هذه الضغوط الجزئية للغازات المكونة له.

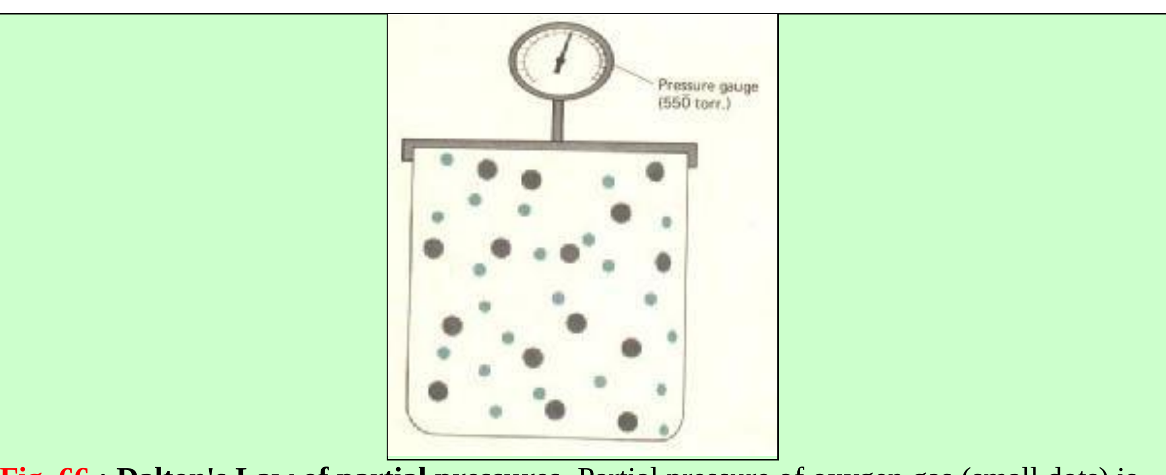


Fig. 66 : Dalton's Law of partial pressures. Partial pressure of oxygen gas (small dots) is 250 torr, and partial pressure of nitrogen gas (large dots) is 300 torr

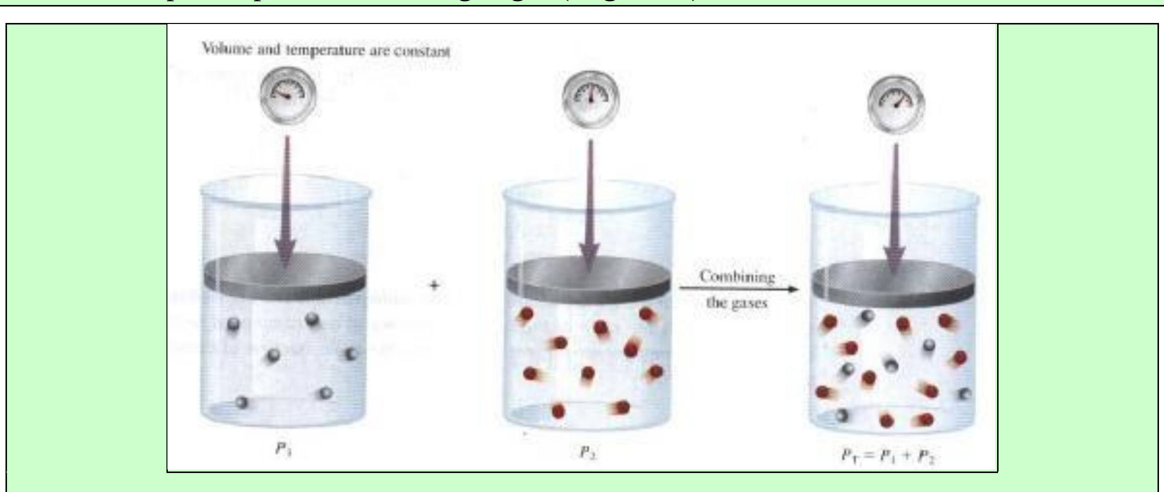
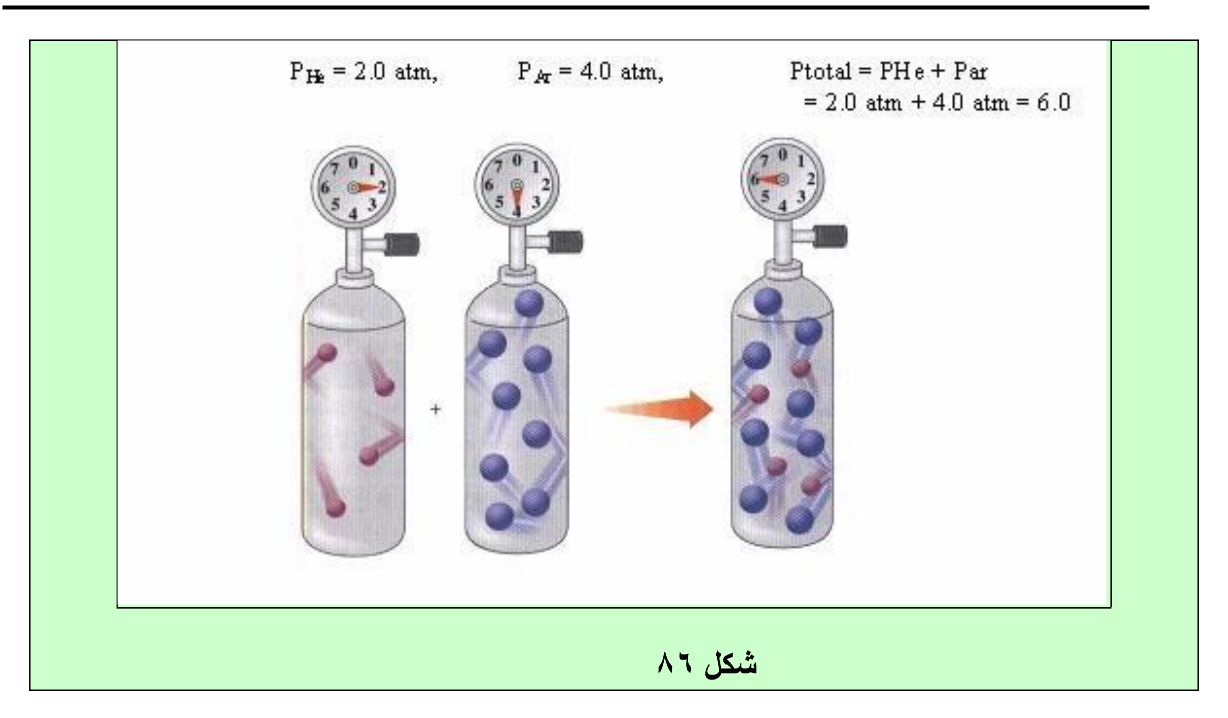


Fig. 67 : Schematic illustration of Dalton's law of partial pressures.



شكل ٨٦

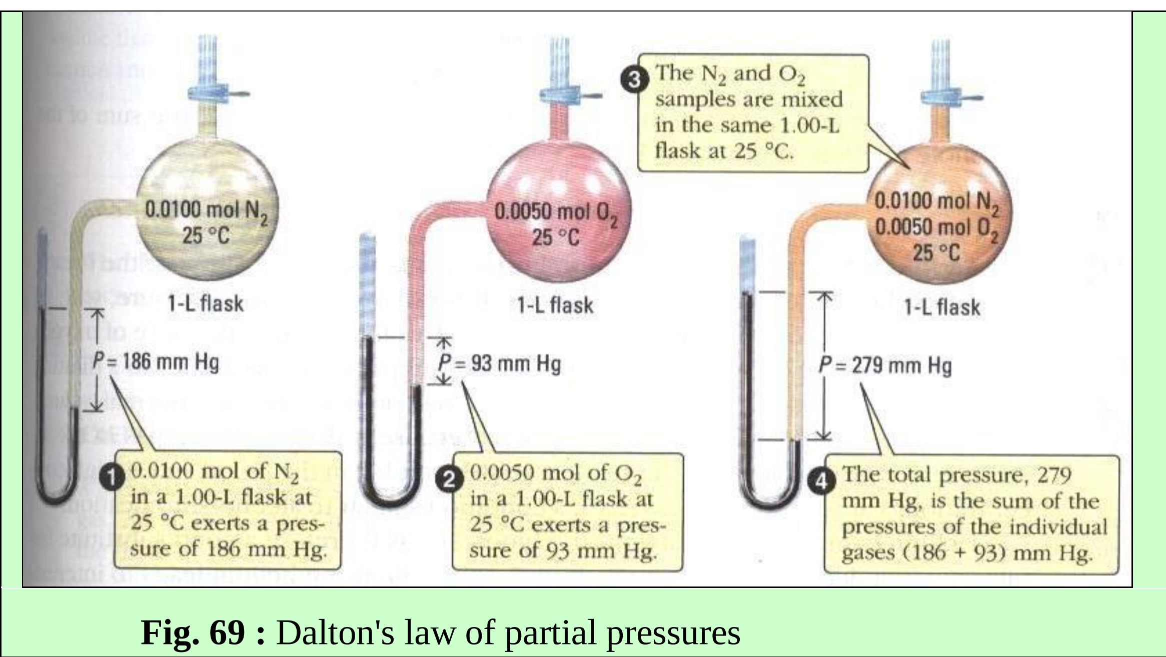


Fig. 69 : Dalton's law of partial pressures

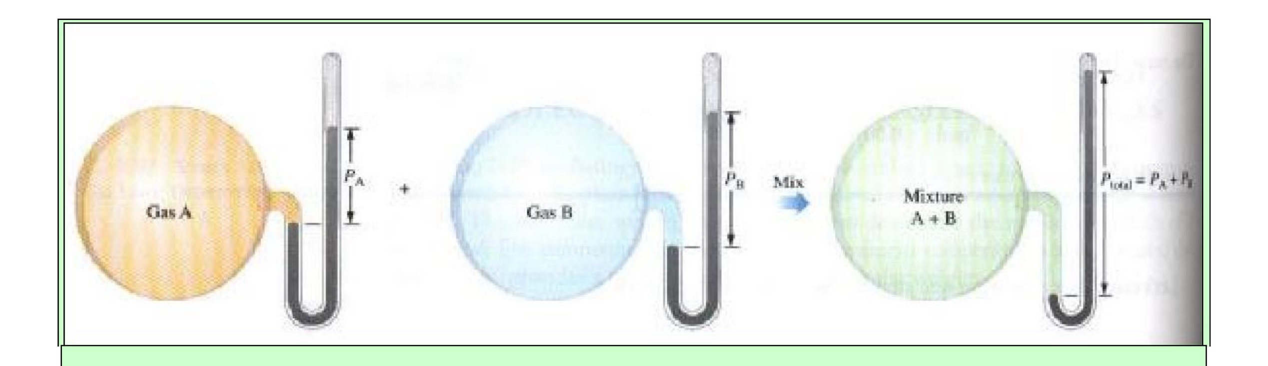


Fig. 70 : An illustration of Dalton's Law. When the two gases A and B are mixed in the same container at the same temperature, they exert a total pressure equal to the sum of their partial pressures of the component gases.

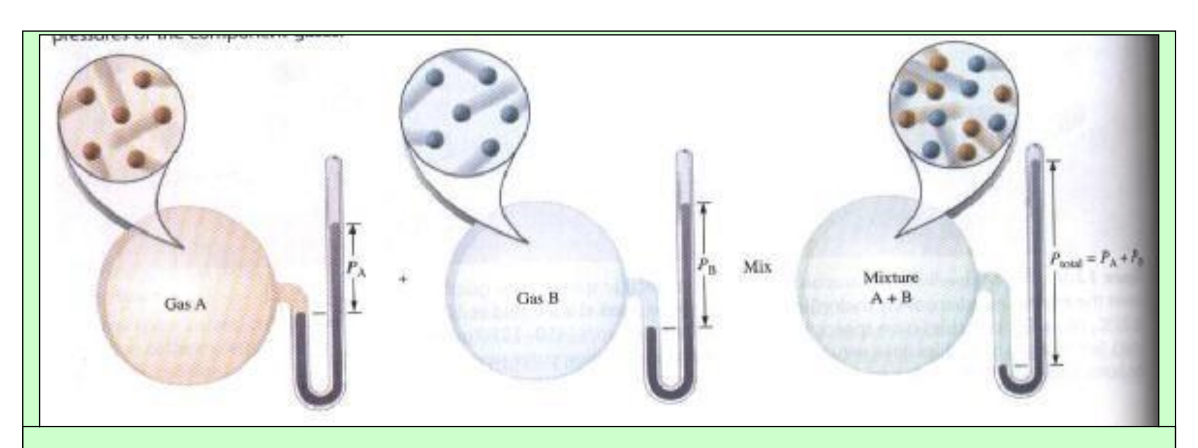


Fig. 71 : A molecular interpretation of Dalton's Law. The molecules act independently in the mixture, so each gas exerts its own partial pressure due to its molecular collisions with the walls. The total gas pressure is the sum of the partial pressures of the component gases.

فلنأخذ مثلاً ثلاثة أوعية مليئة بغازات، سعة كل منها 1 L، وعند نفس درجة الحرارة :

- أحدها يحتوي على غاز النيتروجين (N_2) عند ضغط 0.5 atm
- والثاني يحتوي على غاز الأكسجين (O_2) بضغط 0.75 atm
- و الثالث يحتوي على غاز الهيدروجين (H_2) عند ضغط 0.1 atm

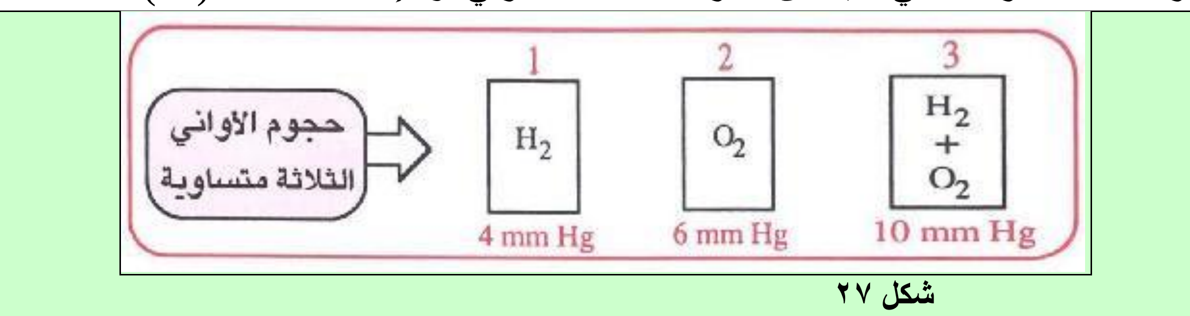
فإذا اختلطت هذه الغازات في إناء واحد، سعته لتر واحد، فإن الضغط الكلي (P_t) يساوي مجموع ضغوط هذه الغازات منفصلة عند نفس الدرجة والحجم:

$$P_t = P_{O_2} + P_{N_2} + P_{H_2}$$

$P_t = 0.5 + 0.75 + 0.1$

$P_t = 1.35$

ويعرف ضغط غاز بذاته في خليط من الغازات بالضغط الجزئي، وبالإستعانة بالشكل (٢٧).



شكل ٢٧

حيث تكون كل الأوعية من نفس الحجم وكل منها له مانومتر لقياس الضغط . ولنفترض أن عينة من الهيدروجين قد ضخت داخل الوعاء الأول، وأن ضغطها المقيس هو (4 mmHg)، وأن عينة من الأكسجين قد ضخت في الوعاء الثاني، وأن ضغطها المقيس هو (6 mmHg). وإذا نقلت كلتا العينتين الى الوعاء الثالث فإنه يلاحظ أن الضغط يكون (10 mmHg).

وبذلك فإنه يمكن صياغة قانون دالتون للضغوط الجزئية على النحو التالي :

" الضغط الكلي لخليط من الغازات لا تتفاعل مع بعضها البعض في حجم معين وعند درجة حرارة معينة يساوي مجموع الضغوط الجزئية لهذه الغازات"

ويعبر عنه رياضياً في حالة خليط يحتوي على عدد (n) من الغازات.

$$P_t = P_1 + P_2 + ... + P_n$$

وهذا يعني أنه عند وضع أكثر من غاز (لا تتفاعل كيميائياً) في نفس الوعاء يكون الضغط الممارس من قبل كل غاز في المزيج نفسه كما لو كان هو الغاز الوحيد في الوعاء. والضغط الممارس من قبل كل غاز في المزيج يدعى الضغط الجزئي (Partial Pressure) .

فلو كان لدينا غازات (A, B, C)، عدد مولاتها (n_A, n_B, n_C) فإن ضغوطها الجزئية تحسب كما يلي :

$$P_A V = n_A RT \Rightarrow P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

$$P_B V = n_B RT \Rightarrow P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$P_C V = n_C RT \Rightarrow P_C = \frac{n_C RT}{V}$$

$$P_t = P_A + P_B + P_C$$

$$P_t = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \frac{n_C RT}{V}$$

$$\Rightarrow P_t = \frac{(n_A + n_B + n_C) RT}{V}$$

$$P_t = \frac{n_t RT}{V}$$

$$\Rightarrow P_t V = n_t RT$$

ومن هنا فإن المعادلة العامة للغازات في صورتها العامة في حالة الغازات النقية :

$$PV = nRT$$

يمكن تطبيقها على مخلوط من الغازات تماماً :

$$P_t V = n_t RT$$

ولتطبيق قانون دالتون في كثير من المسائل العملية فإننا نشتق ما يسمى بالكسر الضغطي (Pressure Fraction) و هو نسبة الضغط الجزئي لأي مكون من مكونات المخلوط الى الضغط الكلي:

$$\text{pressure fraction} \left(\frac{P_A}{P_t}\right)$$

ويمكن أن يحسب لأي غاز بقسمة معادلة الغاز المثالي في الحالة النقية على معادلة الغاز المثالي في حالة مخلوط الغازات :

$P_A V = n_A RT$

$P_t V = n_t RT$

$$\frac{P_A V}{P_t V} = \frac{n_A\ R\ T}{n_t\ R\ T}$$

$$\Rightarrow \frac{P_A}{P_t} = \frac{n_A}{n_t} = X_A$$

$$\frac{P_B}{P_t} = \frac{n_B}{n_t} = X_B$$

$$\frac{P_C}{P_t} = \frac{n_C}{n_t} = X_C$$

حيث (X_A, X_B, X_C) هي الكسور المولية (Mole Fraction) للغازات (A, B, C).

ومجموع الكسور المولية هو واحد:

$$\sum X = 1$$

ويمكن حساب الضغط الجزئي لأي مكون من مكونات المخلوط كما يلي :

$$P_A = X_A P_t \quad P_B = X_B P_t \quad P_C = X_C P_t$$

وتتبع معظم مخاليط الغازات البسيطة قانون دالتون تحت الضغط الجوي **ولكن كثيراً منها يظهر حيوداً ملحوظاً تحت الضغوط العالية تماماً كما تظهر الغازات الحقيقية حيوداً عن القانون العام للغازات المثالية تحت الضغوط العالية. وسوف يتعاظم الحيود عن قانون الغاز المثالي كلما ازداد الضغط الكلي.** ويمكن استعمال القانون السابق مادام الغاز بعيداً عن منطقة التسييل للغازات المكونة للخليط.

- **ولا يعزى ذلك الحيود فقط الى التجاذبات بين جزيئات من نفس النوع، ولكن أيضاً الى تجاذبات بين الأنواع المختلفة من الجزيئات.**

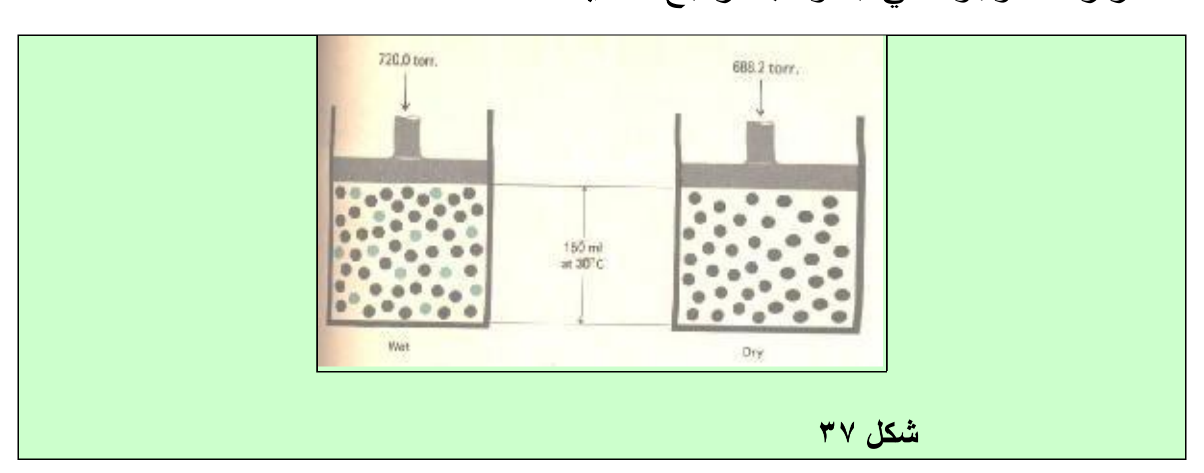
- وعلاوة على ذلك، فإن **الفراغ الذي يحتوي الجزيئات في الخليط يكون مشغو لا جزئياً بجزيئات من أنواع مختلفة**، مما يقلل بذلك الحجم الفعال (effective volume) للغازات الموجودة، ومع ذلك فإنه عملياً يمكن استعمال قانون دالتون دون خطأ كبير وذلك عند ضغوط في نطاق واحد جو، حيث يكون الحيود صغيراً.

تجميع الـغـازات فـوق سطح المـاء

Collecting Gases Over Water

من التطبيقات العملية لقانون دالتون للضغوط الجزئية حساب ضغوط الغازات المتجمعة فوق سائل. وكثيراً ما تجمع الغازات المحضرة في المختبر عن طريق إزاحة الماء. وإذا جمع الغاز فوق سطح سائل متطاير مثل الماء (الأشكال ٤٧ – ٨٧) فيجب إجراء تصحيح لضغطه نظراً لكمية بخار الماء الموجودة مع الغاز (يكون الغاز الذي يجمع بهذه الطريقة ملوثاً بجزيئات الماء التي تتبخر الى داخل الغاز (شكل ٣٧)، ويكون الغاز المتجمع فوق

الماء مشبعاً ببخار الماء الذي يشغل الحجم الكلي للغاز وله ضغط جزئي. والضغط الجزئي لبخار الماء (Vapor Pressure) محدد عند كل درجة حرارة ولا يعتمد على طبيعة الغاز أو ضغطه. هذه القيمة المحددة لضغط بخار الماء – كدالة في درجات الحرارة – موجودة في جداول بالمراجع العلمية.



شكل ٣٧

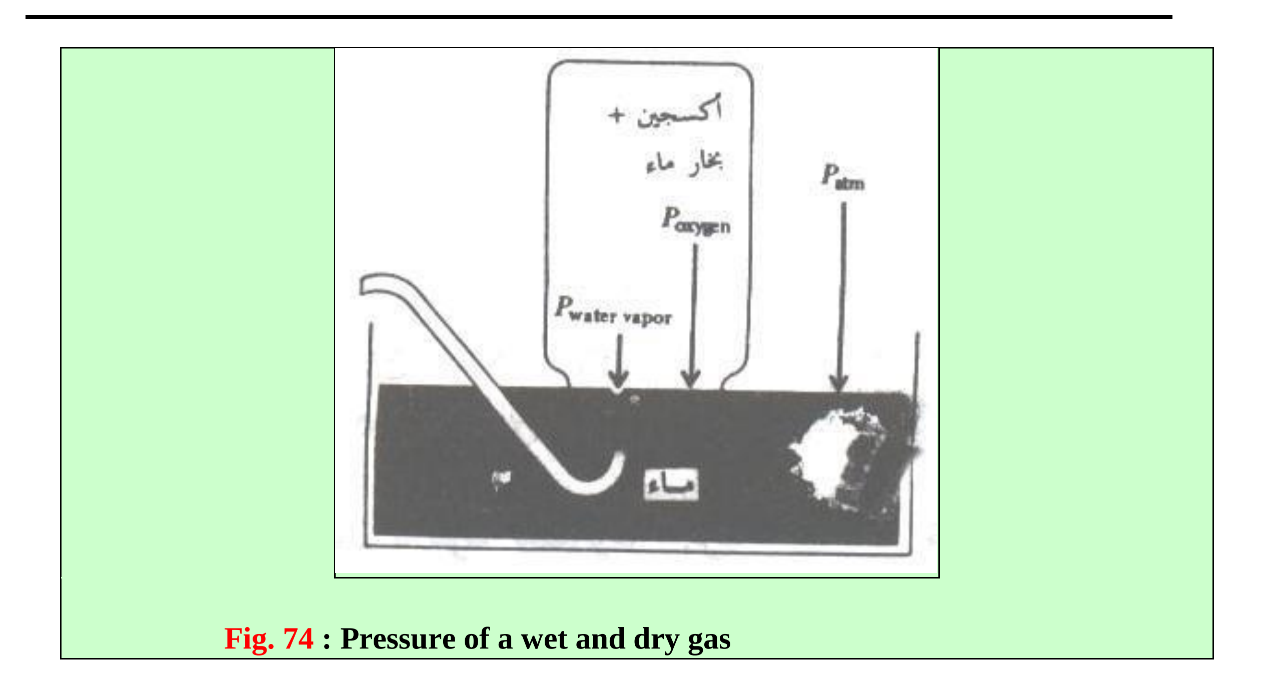


Fig. 74 : Pressure of a wet and dry gas

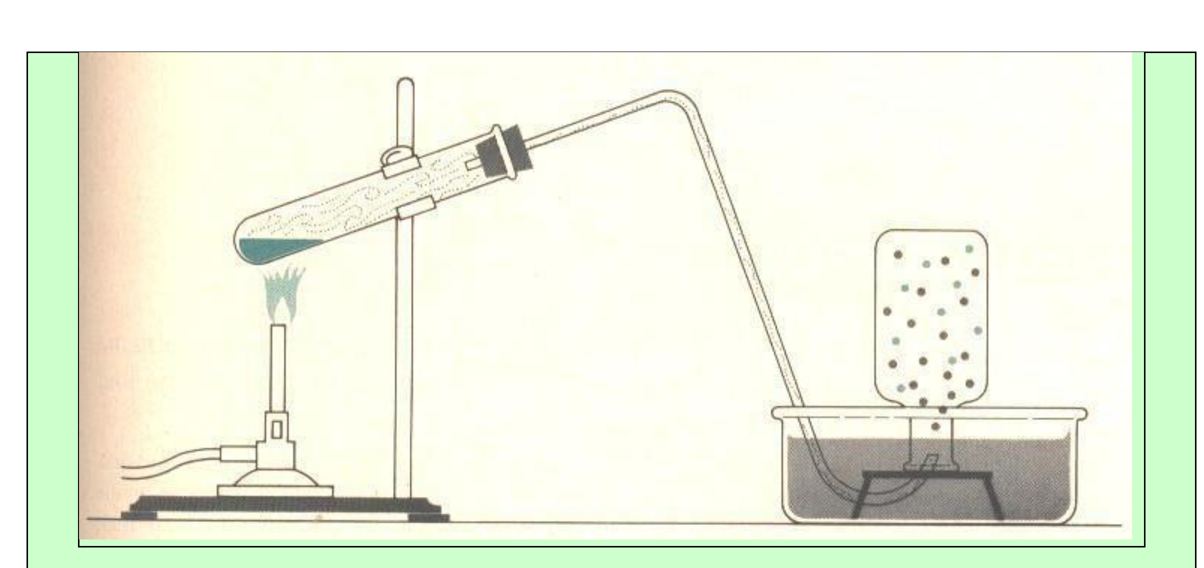


Fig. 75 : Collection of a gas over water. The water vapor is shown in the collection bottleas (dark dots), and the gas as (green dots).

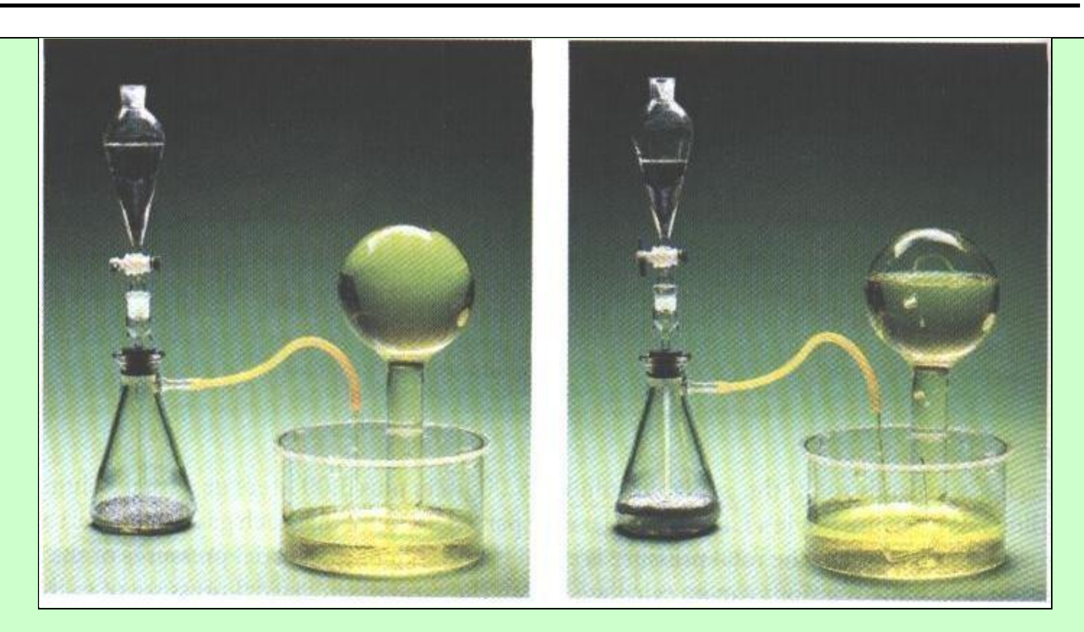
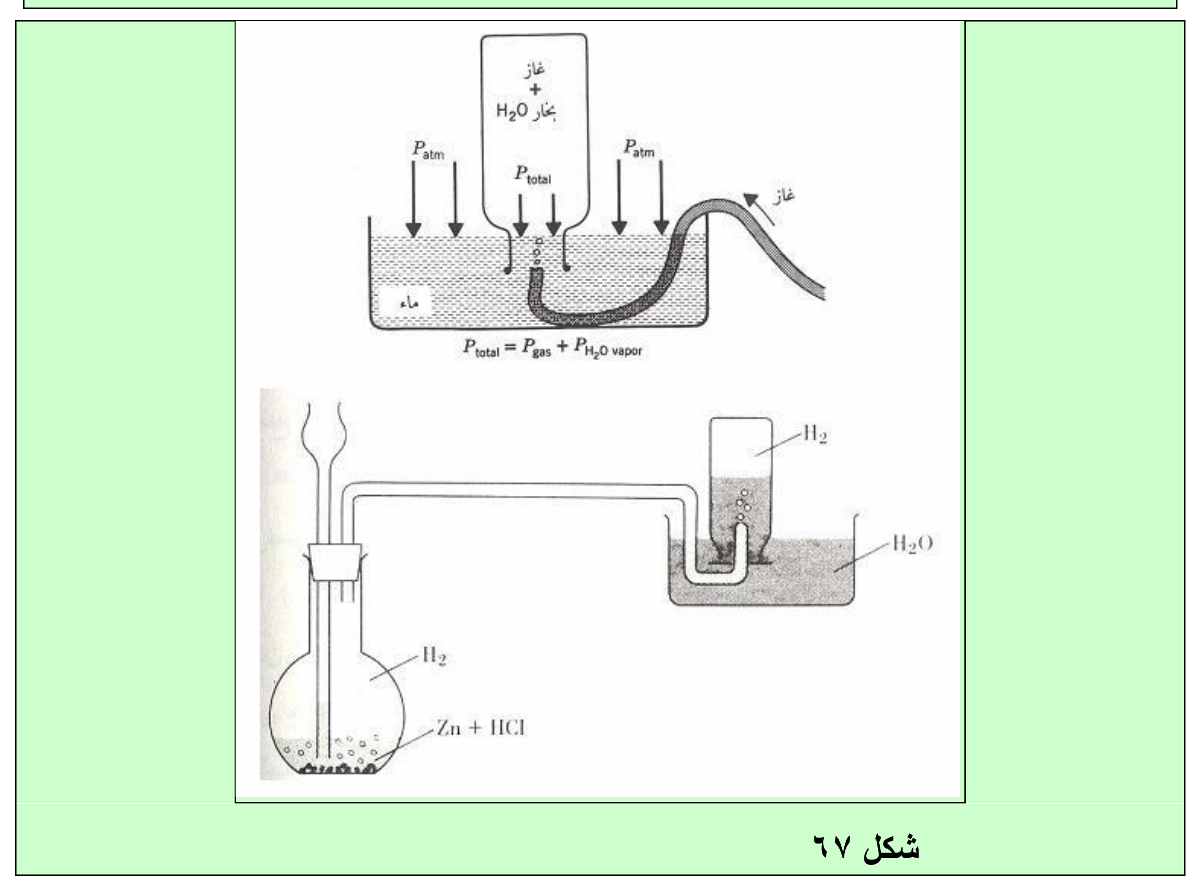


Fig. 77 : Apparatus for preparing hydrogen from zinc and sulfuric acid.
$Zn(s) + 2H^{+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$ **. The hydrogen is collected by displacement of water.**



شكل ٦٧

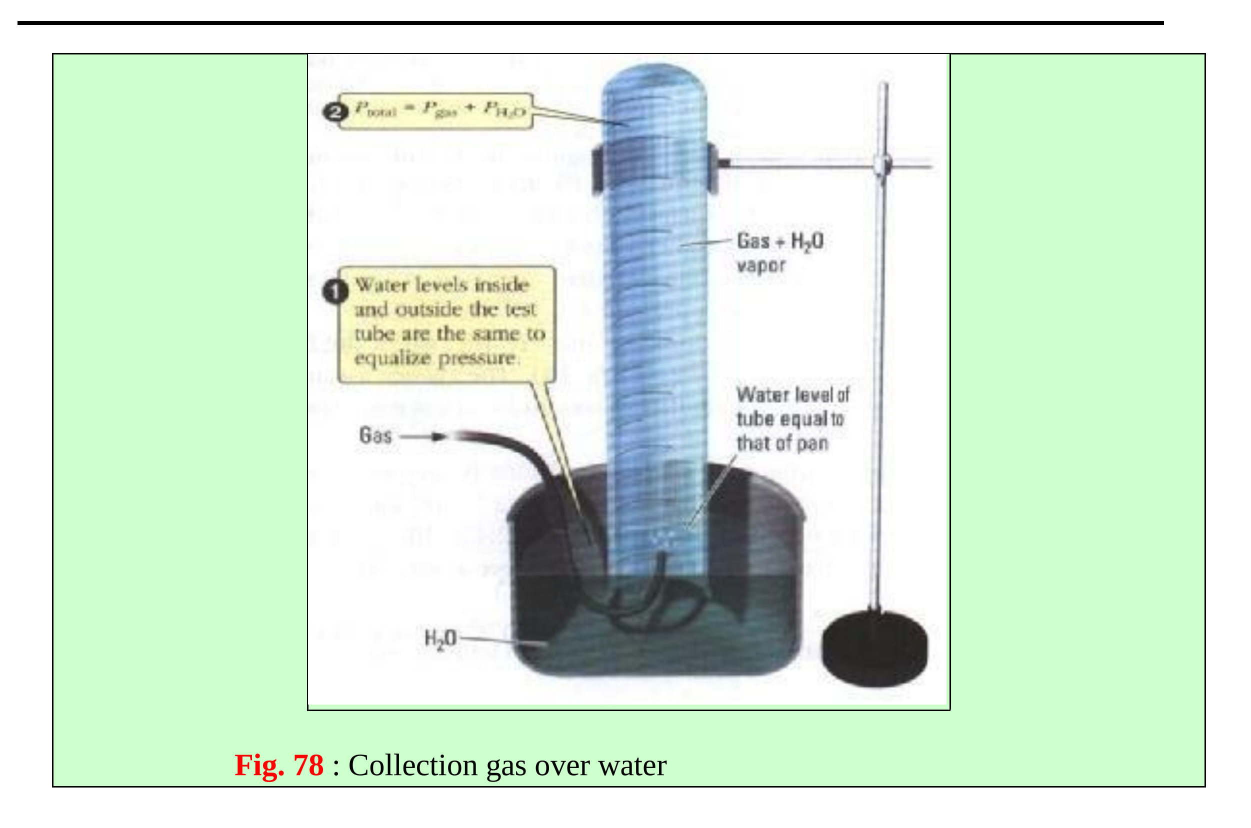


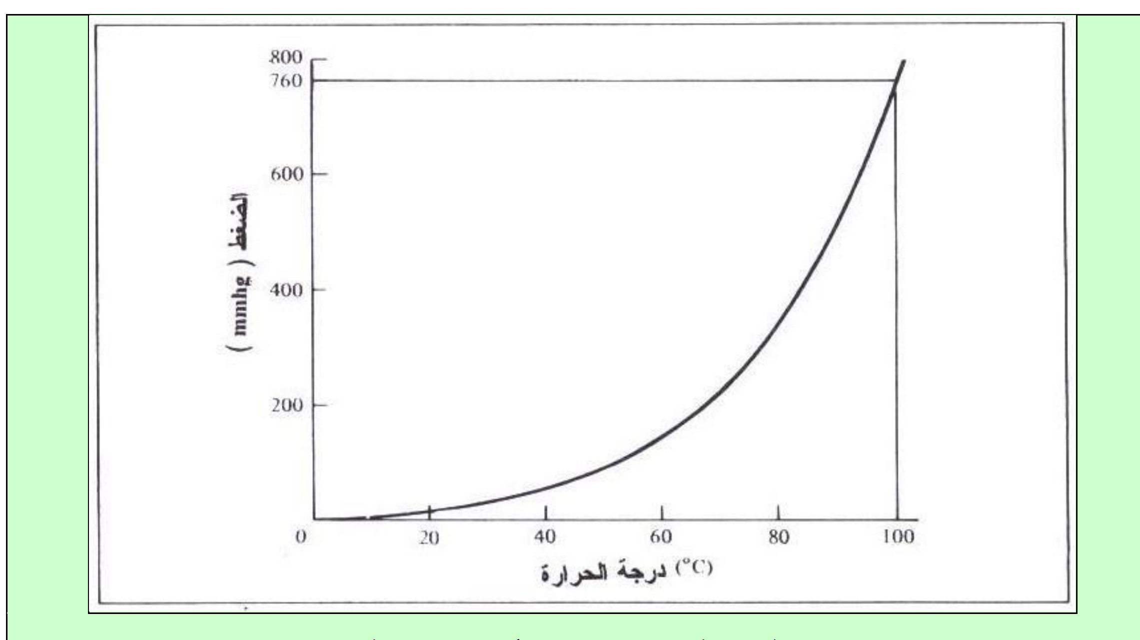
Fig. 78 : Collection gas over water

جدول ٦١ : ضغط بخار الماء كدالة لدرجة الحرارة

vapor Pressure of Water at Different Temperatures

T °C	P kPa	P mmHg	T °C	P kPa	P mmHg	T °C	P kPa	P mmHg
0	0.61	4.6	24	2.97	22.4	40	7.37	55.3
1	0.65	4.9	25	3.17	23.8	45	9.59	71.9
2	0.71	5.3	26	3.36	25.2	98	94.30	707.3
3	0.76	5.7	17	1.93	14.5	99	97.75	733.2
4	0.81	6.1	18	2.07	15.5	100	101.325	760.0
5	0.87	6.5	19	2.20	16.5	101	105.00	787.6
6	0.93	7.0	20	2.33	17.5	50	12.33	92.5
7	1.00	7.5	21	2.49	18.7	55	15.73	118.0
8	1.07	8.0	22	2.64	19.8	60	19.92	149.4
9	1.15	8.6	27	3.56	26.7	65	25.00	187.5
10	1.23	9.2	28	3.77	28.3	70	31.16	233.7
11	1.31	9.8	29	4.00	30.0	75	38.54	289.1
12	1.40	10.5	30	4.24	31.8	80	47.34	355.1
13	1.49	11.2	31	4.49	33.7	85	57.81	433.6
14	1.60	12.0	32	4.76	35.7	90	70.10	522.8
15	1.71	12.8	33	5.03	37.7	95	84.54	634.1
16	1.81	13.6	34	5.32	39.9	96	87.67	657.6
23	2.81	21.1	35	5.63	42.2	97	90.94	682.1

منحنى تغير ضغط بخار الماء مع درجة الحرارة يظهر بالشكل (٩٧)



شكل ٩٧ : ضغط بخار الماء بدلالة درجة الحرارة. تذكر أنه عند درجة غليان الماء (100 °C) فإن الضغط يكون (760 mm Hg) والذي يساوي (1 atm).

ويساهم ضغط بخار الماء في الضغط الكلي للغاز الرطب. وحسب قانون دالتون للضغوط الجزئية فإن :

الضغط الكلي = ضغط الغاز + ضغط بخار الماء

$$P_t = P_{gas} + P_{H_2O}$$

ضغط الغاز = الضغط الكلي – ضغط بخار الماء

$$P_{gas} = P_t - P_{H_2O}$$

ضغط بخار الماء = الضغط الكلي – ضغط

$$P_{H_2O} = P_t - P_{gas}$$

وإذا جمع الغاز فوق سطح الزئبق فليس من الضروري إجراء تصحيحات لضغط بخار الزئبق لأن ضغط بخار الزئبق يعتبر كمية مهملة عند درجات الحرارة العادية.ونلاحظ أن مستوى الماء واحداً داخل دورق التجميع وخارجه، لذلك فإن الضغط في الداخل يجب أن يكون مساوياً للضغط في الخارج (أي يساوي الضغط الجوي). والضغط

الجوي يمكن قياسه بواسطة جهاز البارومتر. أما ضغط بخار الماء يمكن الحصول عليه من الجدول (٦١) إذا عرفنا درجة الحرارة، وبالتالي فإنه يمكن لحساب الضغط الجزئي للغاز النقي :

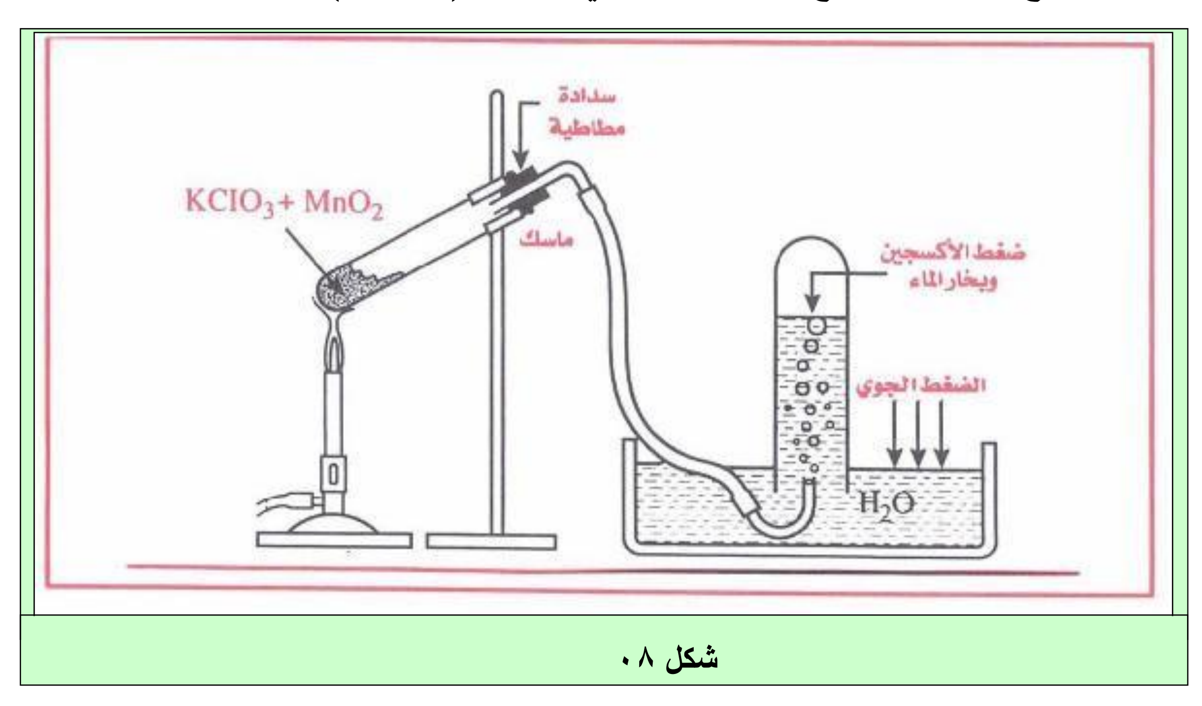
$$P_{gas} = P_t - P_{H_2O}$$

مثال توضيحي لتجميع الغازات فوق سطح الماء :

يحضر الأكسجين بتسخين كلورات البوتاسيوم $KClO_3$:

$$2KClO_3(s) \xrightarrow[MnO_2]{\Delta} 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

وعندما ينتج الأكسجين يجمع فوق الماء كما في الشكلين (٠٨، ١٨).



شكل ٠٨

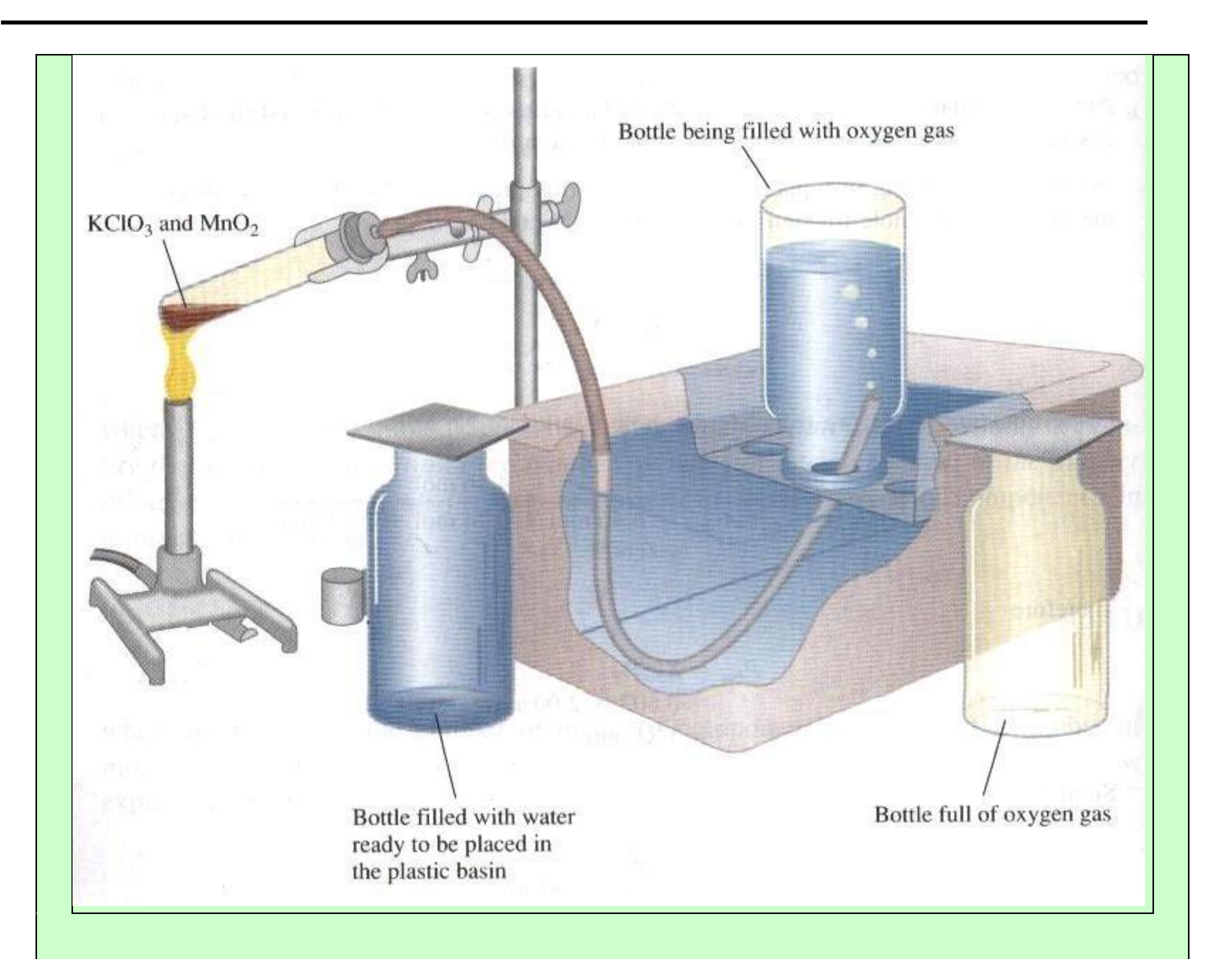


Fig. 81 : An apparatus for collecting gas over water. The oxygen generated by heating potassium chlorate ($KClO_3$) in the presence of a small amount of manganese dioxide (MnO_2), which speeds up the reaction., is bubbled through water and collected in a bottle as shown. Water originally present in the bottle is pushed into the trough by the oxygen gas.

ولكن غاز الأكسجين الذي جمع بهذه الطريقة لا يعتبر نقياً، وذلك لوجود بخار الماء في نفس الحيز.ولهذا فإن الضغط الكلي P للغاز الموجود فوق الماء يساوي مجموع الضغط الناتج عن

غاز الأكسجين P وعن غاز بخار الماء :

$$P_{O_2} = P_t + P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$

الحجوم الجزئية Partial Volume

لو فرضنا أن الضغط في الإناء ثابت وأن درجة الحرارة ثابتة، ففي هذه الحالة فإن الحجم الكلي للخليط يساوي مجموع الحجوم الجزئية Partial Volume للغازات المكونة للخليط.

وفي حالة كون الغازات مثالية فيمكن تطبيق المعادلة العامة للغاز المثالي كل غاز في الإناء الذي ضغطه P فبالنسبة للغاز الذي كميته (n_1) مول فإن حجمه الجزئي (V_1) يساوي :

$$V_1 = \frac{n_1RT}{P}$$

وللغاز الثاني :

$$V_2 = \frac{n_2RT}{P}$$

وللغاز الثالث فإن:

$$V_3 = \frac{n_3RT}{P}$$

وللغاز (i) فإن :

$$V_i = \frac{n_iRT}{P}$$

وإن مجموع الحجوم الجزئية تساوي الحجم الكلي (V_t) :

$$V_t = V_1 + V_2 + V_3 + ... + V_i$$

وللخليط فإن :

$$(V_1 + V_2 + V_3 + ... + V_i) = \frac{(n_1 + n_2 + n_3 + ... + n_i)RTP}{}$$

$$n_t = n_1 + n_2 + n_3 + ... + n_i$$

$$\Rightarrow V_t = \frac{n_t R TP}{}$$

وبقسمة المعادلة :

$$V_1 = \frac{n_1 RT}{P}$$

على المعادلة :

$$V_t = \frac{n_t R TP}{}$$

نحصل على :

$$\frac{V_1}{V_t} = \frac{\frac{n_1 RT}{P}}{\frac{n_t R T}{P}}$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_t} = \frac{n_1}{n_t} = X_1$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_t} = X_1$$

ومنه فإن:

$$V_1 = X_1 V_t \quad V_2 = X_2 V_t$$

$$V_3 = X_3 V_t$$

ويمكن القول :

$$\text{Volume Fraction} = \left(\frac{V_1}{V_t}\right)$$

هي الكسر الحجمي Volume Fraction أي أن الكسر المولي يساوي الحجم المولي، وإن مجموع الكسور المولية للخليط تساوي واحد دائماً.

$$\frac{n_1}{n_t}+\frac{n_2}{n_t}+\frac{n_3}{n_t}+\dots\dots\dots+\frac{n_i}{n_t}=\frac{n_1+n_2+n_3+\dots+n_i}{n_t}=\frac{n_t}{n_t}=1$$

مثال (٠٠١)

احسب الضغط المبذول لخليط من غازين 7.50 g نيتروجين(N_2)، و 6.00g هيليوم (He) في وعاء حجمه 2.50 L درجة حرارته (15 ^oC).

(الكتل الذرية : (N = 14, He = 4)

الحل

أولاً/ نحسب عدد مولات كل غاز ثم نوجد عدد المولات الكلي كما يلي :

$$n_{N_2}=\frac{m}{Mw}=\frac{7.5\ g}{28\ g/mol}=0.27\ mol$$

$$n_{He}=\frac{m}{Mw}=\frac{6}{4}=1.5\ mol$$

$$n_t=n_{N_2}+n_{He}=0.27+1.5=1.77$$

وباستخدام القانون العام للغازات المثالية :

$$P_tV=n_tRT$$

$$P_t=\frac{n_tRT}{V}$$

$$P_t=\frac{1.77\times0.0821\times(15+273)}{2.50}$$

$$P_t=16.74\ atm$$

مـثـال (١٠١)

احسب الكسر المولي لغاز الهيدروجين بعد عملية التحليل الكهربي للماء عند درجة حرارة 23ºC إذا كان ضغط الماء هو 23.50 mmHg والضغط الكلي 754 mm Hg ؟

الحـل

أولاً / نحسب ضغط الهيدروجين بتطبيق قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_t = P_{H_2O} + P_{H_2}$$

$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 754 - 23.50$$

$$P_{H_2} = 730.5 \text{ mmHg}$$

ولحساب الكسر المولي للهيدروجين :

$$P_{H_2} = X_{H_2} P_t$$

$$X_{H_2} = \left(\frac{P_{H_2}}{P_t}\right) = \left(\frac{730.5}{754}\right) = 0.97$$

مـثـال (٢٠١)

خليط من غازين (A) وكتلته 0.495 g (وزنه الجزيئي 66.0) ، (B) وكتلته 0.182 g (ووزنه الجزيئي 45.5)، وكان الضغط الكلي للخليط (76.2 cmHg) احسب الضغط الجزئي لكل غاز.

الحل ا

$$n_A = \frac{m_A}{Mw_A} = \frac{0.495\ g}{66\ g\ mol^{-1}} = 0.0075 mol$$

$$n_B = \frac{m_B}{Mw_B} = \frac{0.182}{45.5} = 0.004\ mol$$

$$nt = n_A + n_B = 0.0075 + 0.004 = 0.0115\ mol$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_t} = \frac{0.0075}{0.0115} = 0.6522$$

$$X_B = \frac{n_B}{nt} = \frac{0.004}{0.0115} = 0.34783$$

$P_A = X_A Pt = 0.6522 \times 76.2\ cmHg = 49.7\ cmHg$ $P_B = X_B Pt = 0.34783 \times 76.2\ cmHg = 26.5\ cmHg$

مثال (٣٠١)

خلط جرام من الماء مع جرام من الهكسان (C_6H_{14}) في وعاء مقفل سعته 6 لتر، وسخن الخليط حتى درجة حرارة 250 ^oC، فتحولت المادتان الى الحالة الغازية . احسب ضغط الخليط.

الحل ا

$$n_{H_2O} = \frac{m}{Mw} = \frac{1}{18} = 0.0556\ mol$$

$$n_{Hexane} = \frac{m}{Mw} = \frac{1}{86} = 0.0116\ mol$$

$n_t = n_{H_2O} + n_{Hexane} = 0.0556 + 0.0116 = 0.0672$ mol$P_t V = n_t RT$

$$P_t = \frac{n_t RT}{V}$$

$$P_t = \frac{0.0672\ mol \times 0.082\ L\ atmK^{-1}mol^{-1} \times 523\ K}{6\ L}$$

$P_t = 0.492$ atm $P_t = 374$ mmHg

مثال (٤٠١)

(10 L) من غاز الأكسجين في اسطوانة تحت ضغط (100 atm) أردنا ملء اسطوانات صغيرة حجم كل منها (0.4 L) وتحت ضغط (20 atm).

أ) احسب نسبة الأكسجين المستعملة لهذه العملية من الأسطوانة ذات سعة (10 L)

ب) كم اسطوانة صغيرة تكفي لهذه العملية.

الحل

على فرض أن درجة الحرارة ثابتة وأن الغاز يسلك سلوكاً مثالياً.

بما أن درجة الحرارة ثابتة، فإنه وحسب قانون بويل :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$100 \times 10 = 20 \times V_2$$

$$V_2 = 50\ L$$

$$\Rightarrow V_{2\ O} = 50 - 10 = 40\ L$$

(حجم الأكسجين المتحول الى الأسطوانات الصغيرة = 40 L)

لذلك فإن نسبة الأكسجين المستعمل لهذه العملية هو :

$$\frac{40}{50} \times 100 = 80\ \%$$

ب) عدد الأسطوانات المستعملة لهذه العملية هي :

$$\frac{40}{0.4} = 100\ \text{cylinder}$$

مثال (٥٠١)

أعلى درجة حرارية تصل إليها اسطوانة غاز في فصل الصيف (42 °C) وأقل درجة حرارية في الشتاء (- 38 °C)

كم كيلو غرام زيادة من غاز الهيدروجين تستطيع هذه الأسطوانة ذات سعة ألـ $(2000\ m^3)$ أن تستوعبه في أقل درجة حرارية من أعلى درجة حرارية إذا كان الضغط داخل الأسطوانة هو $(780\ mmHg)$، افرض سلوك الغاز مثالياً.

الحل

عدد مولات غاز الهيدروجين في فصل الصيف :

$$PV = n R T$$

$$\frac{780}{760} \times 2000 \times 10^3 = n_1 \times 0.0821 \times (42 + 273)$$

$$n_1 = 0.795 \times 10^5 \ moles$$

عدد مولات غاز الهيدروجين في فصل الشتاء :

$$PV = n R T$$

$$\frac{780}{760} \times 2000 \times 10^3 = n_2 \times 0.0821 \times (-38 + 273)$$

$$n_1 = 1.065 \times 10^5 \ moles$$

الزيادة في عدد مولات الهيدروجين في الصيف عنه في الشتاء :

$$n_2 - n_1 = 1.095 \times 10^5 - 0.795 \times 10^5 = 0.270 \times 10^5 \ moles$$

ولحساب الزيادة في وزن الهيدروجين (حيث الوزن الجزيئي لغاز الهيدروجين : $(2\ g/mol)$.

$$m_{Kg} = \frac{Mw \ . \ n}{1000} = \frac{2 \times 0.270 \times 10^5}{1000} = 54 \ Kg$$

مثال (٦٠١)

خليط متكون من $(0.15\ g)$ من الهيدروجين ، و $(0.700\ g)$ من النيتروجين ، و $(0.340\ g)$ من الأمونيا تحت ضغط كلي مقداره $(1\ atm)$ ودرجة حرارة $(27\ ^oC)$

أ) احسب الكسر المولي لكل غازب)

احسب الضغط الجزئي لكل غاز ج) الحجم الكلي.

الحل

أ) حساب عدد المولات لكل غاز :

$$n_{H_2} = \frac{0.15}{2} = 0.075 mole$$

$$n_{N_2} = \frac{0.700}{28} = 0.025 mole$$

$$n_{NH_3} = \frac{0.340}{17} = 0.02 mole$$

$$\Rightarrow n_T = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3}$$

$$n_T = 0.075 + 0.025 + 0.02 = 0.12 \text{ moles}$$

ويكون الكسر المولي لكل غاز :

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T} = \frac{0.075}{0.12} = 0.625$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_T} = \frac{0.025}{0.12} = 0.208$$

$$X_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_T} = \frac{0.02}{0.12} = 0.167$$

ب) حساب الضغط الجزئي للغازات :

$$P_{H_2} = P_{H_2} = X_{H_2} P_T = 0.625 \times 1 = 0.625 atm$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P_T = 0.208 \times 1 = 0.208 \text{ atm}$$

$$P_{NH_3} = X_{NH_3} P_T = 0.167 \times 1 = 0.167 \text{ atm}$$

ج) الحجم الكلي :

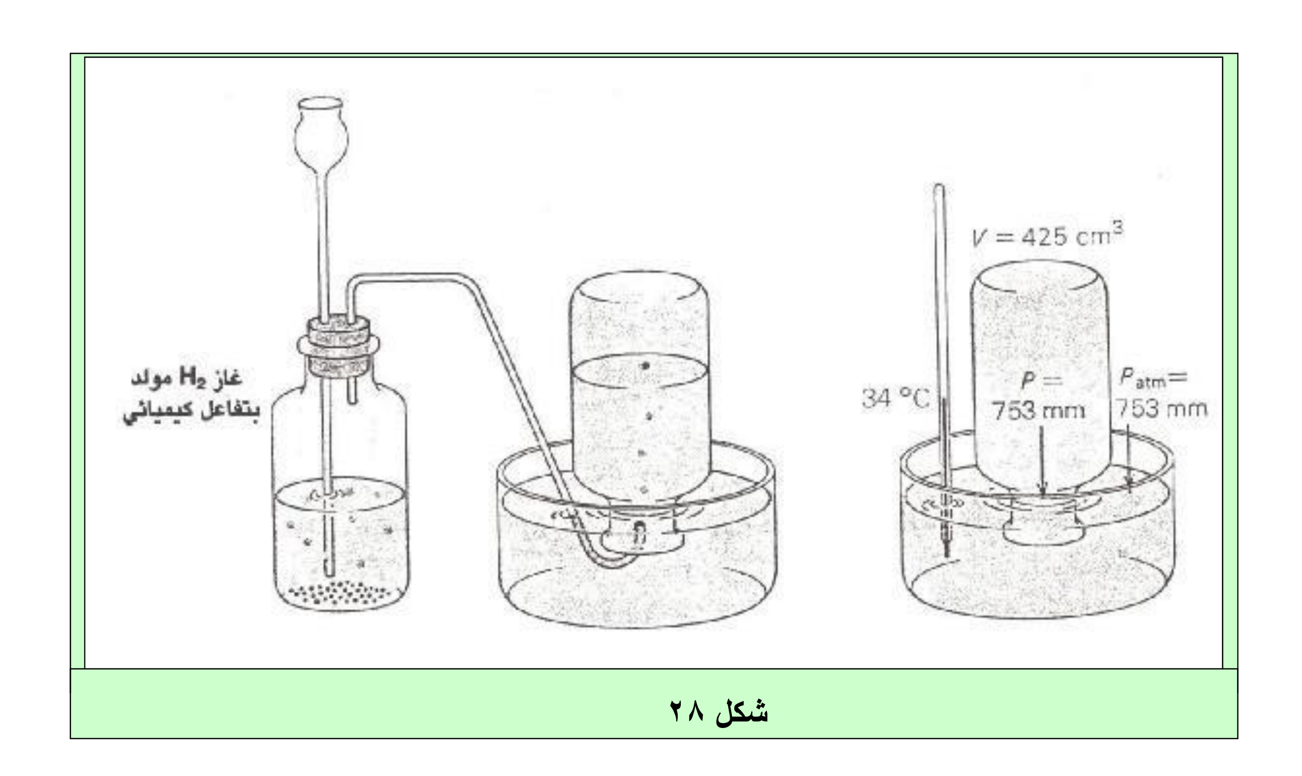
$PV = n R T$

$1 \times V = 0.12 \times 0.082 \times (27 + 273)$

$V = 2.952$ L

مثال (٧٠١)

جمعت كمية من غاز الهيدروجين في زجاجة مقلوبة (شكل ٢٨) فوق سطح الماء. وعندما تساوى سطح الماء داخل الزجاجة وخارجها كان الضغط داخل الزجاجة مساوياً للضغط الجوي وقيمته 753 mmHg. وإذا كانت درجة حرارة الماء والغاز داخل الزجاجة 34 °C، وكان الحيز الذي يوجد به الغاز داخل الزجاجة $425\ cm^3$، فما هو حجم غاز الهيدروجين الجاف عند ضغط 760 mmHg ودرجة حرارة 0 °C؟ علماً بأن ضغط بخار الماء عند 34 °C يساوي 40 mmHg



شكل ٢٨

الحل

يكون الهيدروجين فوق سطح الماء مختلطاً ببخار الماء وبذلك يكون الضغط داخل الزجاجة 753 mmHg مكوناً من الضغط الجزئي للهيدروجين وضغط بخار الماء.

ويمكن إيجاد ضغط الهيدروجين الجاف اعتماداً على قانون دالتون :

$$P_t = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 753 - 40 = 713\ mmHg$$

ويستخدم الآن ضغط الهيدروجين الجاف لإيجاد حجمه عند 0 °C وتحت ضغط 760 mmHg وذلك بتطبيق المعادلة العامة للغازات (مع ثبات عدد المولات n = K) :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

وبالإستعانة بالجدول التالي :

الحالة	n	V	T	P
الحالة الإبتدائية	K	425 cm^3	307 K	713 mmHg
الحالة النهائية	K	V_2	273 K	760 mmHg

وبالتعويض بهذه القيم :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1 \times \left(\frac{P_1}{P_2}\right) \times \left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$V_2 = 453\ cm^3 \times \left(\frac{713\ mmHg}{760\ mmHg}\right) \times \left(\frac{273\ K}{307\ K}\right) = 355\ cm^3$$

مثال (٨٠١)

(0.250 L) من غاز أول أكسيد الكربون (CO) جمعت في جرة مقلوبة فوق الماء عند درجة (10 °C) علماً بأن الضغط الجوي (765 mmHg). احسب عدد مولات غاز أول أكسيد الكربون المتجمع، علماً بأن ضغط بخار الماء عند هذه الدرجة الحرارية هو (9.2 mmHg)

الحل

الضغط في الإناء هو مجموع الضغط الجزئي لـ CO والماء :

$$P_T = P_{CO} + P_{H_2O}$$

$$P_{CO} = P_T - P_{H_2O}$$

$$P_{CO} = 765mmHg - 9.2\ mmHg = 755.8mmHg$$

ومن القانون العام للغازات المثالية فإن :

$$P_{CO_2}V = n_{CO_2} R\,T$$

$$n_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}\ V}{R\,T}$$

$$n_{CO_2} = \frac{\left(\frac{755.8}{760}\right) \times 0.250}{0.0821 \times (10 + 273)} = 0.0107\ mole$$

مثال (٩٠١)

إناء حجمه $(500\ cm^3)$ يحتوي على الغاز (A) الذي يسلط ضغطاً مقداره (76 mmHg) عند صفر درجة مئوية وإناء آخر حجمه $(800\ cm^3)$ من غاز (B) الذي يسلط ضغطاً مقداره (152 mmHg) ربط الإناءان فما هو الضغط الكلي للنظام عند صفر درجة مئوية.

الحل

نحسب عدد المولات الكلي n_t ، ثم نحسب الحجم الجديد الكلي (V_t)، ثم نطبق بقيمتهما في العلاقة : $P_t V_t = n_t R T$

أو لاً / حساب عدد مولات الغاز A

$$P_A V_A = n_A RT \quad n_A = \frac{P_A V_A}{RT}$$

$$n_A = \frac{\left(\frac{75}{760}\right) \times 0.500}{0.0821 \times (0 + 273)} = 0.00223 \text{ mol}$$

ثانياً/ حساب عدد مولات الغاز B :

$$P_B V_B = n_B RT \quad n_B = \frac{P_B V_B}{RT}$$

$$n_B = \frac{\left(\frac{152}{760}\right) \times 0.800}{0.0821 \times (0 + 273)} = 0.00714 \text{ mol}$$

ثالثاً/ حساب عدد المولات الكلي:

$$n_t = n_A + n_B = 0.00223 + 0.00714 = 0.00937 \text{ mol}$$

وعند وصل الإنائين مع بعضهما سيصبح لدينا حجماً جديداً هو $(V_t = V_A + V_B)$

وعدد مولات جديد هو $(n_t = n_A + n_B)$، وضغط جديداً مجهولاً (P_t) :

$$P_t V_t = n_t RT$$

$$P_t = \frac{n_t RT}{V_t}$$

$$P_t = \frac{0.00937 \times 0.0821 \times 273}{(0.500 + 0.800)}$$

$$P_t = 0.1615 \text{ atm}$$

طريـقـة أخـرى لـلـحـل :

وفيها نوجد ضغط كل غاز على حدة ثم نجمعهما :

أولاً/ حساب الضغط الجزئي للغاز A

$$(P_1)_A (V_1)_A = (P_2)_A (V_2)_T$$

$$76 \times 500 = (P_2)_A (1300)$$

$$(P_2)_A = \frac{76 \times 500}{1300} = 29.2 \text{ mmHg}$$

ثانياً/ حساب الضغط الجزئي للغاز B

$$(P_1)_B (V_1)_B = (P_2)_B (V_2)_T$$

$$152 \times 800 = (P_2)_B .(1300)$$

$$(P_2)_B = \frac{152 \times 800}{1300} = 93.5 \text{ mmHg}$$

ثالثاً/ حساب الضغط الكلي للغازين :

$$P_t = P_A + P_B = 29.2 + 93.5 = 122.7 \text{ mmHg}$$

ولتحويلها لوحدة (atm) :

$$P_t = \frac{122.7}{760} = 0.1615 \text{ atm}$$

مـثـال (١١٠)

إذا كان ضغط الغاز المبلل بالماء 750 mmHg وكان ضغط بخار الماء 35 mmHg كم يكون ضغط الغاز جافاً؟

الحـل

$$P_T = P_{H_2O} + P_{gas}$$

$$\Rightarrow 750 = 35 + P_{gas}$$

$$P_{gas} = 750 - 35 = 715 \text{ mmHg}$$

مـثـال (١١١)

مخلوط يتكون من (32 g) من الأكسجين (O_2)، و (112 g) من النيتروجين (N_2) وضغطه الكلي (1 atm) احسب الضغط الجزئي للأكسجين.

الحـل

نحسب أولاً عدد المولات لكل غاز، ثم نوجد الكسر المولي ومنه نوجد الضغط الجزئي لكل غاز كما يلي :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{32}{32} = 1 \text{mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{Mw_{N_2}} = \frac{112}{28} = 4 \text{mol}$$

$$n_T = n_{O_2} + n_{N_2} = 1 + 4 = 5 \text{ mol}$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_T} = \frac{1}{5} = 0.2$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_T} = \frac{4}{5} = 0.8$$

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_T = 0.2 \times 1 = 0.2 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = X_{O_2} P_T = 0.8 \times 1 = 0.8 \text{ atm}$$

مثال (٢١١)

إذا وضعت غازات نيتروجين (N_2) وأكسجين (O_2) وثاني أكسيد الكربون (CO_2) في نفس الوعاء فإن الضغط الكلي للمزيج هو:

$$P_t = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{CO_2}$$

فإذا كان الضغط الجزئي للنيتروجين 25 KPa، وللأكسجين 35 KPa ولثاني أكسيد الكربون 45 KPa، فيكون الضغط الكلي للمزيج: 105 kPa =

$$P_t = 25 \text{ kPa} + 35 \text{ kPa} + 45 \text{ kPa}$$

يمكن الإستفادة من قانون دالتون في تحديد الضغط الناتج عن مزج غازين كانا أصلاً في أوعية منفصلة.

مثال (٣١١)

إذا تم مزج $(200\ cm^3)$ من N_2 عند $(25\ ^oC)$ ، وضغط يعادل (35 KPa) مع (350 cm^3) من O_2 عند درجة حرارة $(25\ ^oC)$ وضغط يعادل (45 KPa) بحيث أن الحجم الناتج يساوي 300 cm^3 فماذا يكون الضغط النهائي للمزيج عند درجة $25\ ^oC$؟

الحل

من قانون دالتون يمكن معاملة كل غاز في المزيج كما لو كان هو الغاز الوحيد الموجود، لذا نستطيع أن نحسب بشكل مستقل الضغوط الجديدة لكل من O_2, N_2 عند وضعهما في الوعاء سعته $(300\ cm^3)$ وبسبب أن درجة الحرارة ثابتة، فإن القانون المتبع هو قانون بويل :

	For N_2		For O_2	
P	**35 kPa**	**P_2**	**45 kPa**	**P_2**
V	**200 cm^3**	**300 cm^3**	**350 cm^3**	**300 cm^3**

حساب P_2 للنيتروجين وفقاً لقانون بويل :

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$\Rightarrow P_2 = P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\Rightarrow P_2 = 35\left(\frac{200}{300}\right)$$

$$\Rightarrow P_2 = 23.3\ kPa$$

ونلاحظ أن الحجم قد زاد من $(200\ cm^3)$ الى $(300\ cm^3)$ وبالتالي فإن الضغط (P_1) سيقل الى (P_2) ومن هنا لكي تكون

$$P_1 > P_2$$

فإن P_1 تضرب في نسبة حجم أقل من الواحد وهي :

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \left(\frac{200}{300}\right) = 0.667$$

وبالتالي فإن :

$$P_2 = P_1\ (0.67)$$

$$\Rightarrow P_2 = 35(0.67)$$

$$\Rightarrow P_2 = 23.3 = P_{N_2}$$

ثانياً / حساب ضغط O_2 وفقاً لقانون بويل :

$$P_1V_2 = P_2V_2$$

يلاحظ أن حجم O_2 انخفض من $350\ cm^3$ الى $300\ cm^3$ لذلك فإن الضغط P_1 سيرتفع ، ولكي يرتفع لا بد من ضربة بنسبة حجم أكبر من الواحد :

$$\Rightarrow P_2 = P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = 45\ kPa\left(\frac{350}{300}\right)$$

$$P_2 = 52.5\ kPa = P_{O_2}$$

ولحساب الضغط الكلي للمزيج نجمع الضغوط الجزئية :

$P_T = P_{N_2} + P_{O_2} = 23.3 + 52.5$

$P_T = 75.8\ kPa$

مـثـال (٤١١)

لديك قنينة حجمها (10.0 L) تحوي (0.200 mol) من الميثان (0.300 mol) من الهيدروجين ، (0.400 mol) من النيتروجين عند (25 °C).

أ) ما الضغط الجوي داخل القنينة؟

ب) ما الضغط الجزئي لكل مكون من خليط الغازات؟

الحـل ا

أ) نحسب أولاً عدد المولات الكلي n_t :

$n_t = 0.200\ mol\ CH_4 + 0.300\ mol\ H_2 + 0.400\ mol\ N_2 = 0.900\ mol\ of\ gas$

$V = 10.0\ L,\ T = 25 + 273 = 298\ K\ PV = nRT$

$$P_{total} = \frac{n_t RT}{V}$$

$$P_t = \frac{(0.900\ mol) \times (0.0821\ L\ atm/Kmol) \times (298\ K)}{10.0\ L}$$

$P_t = 2.20\ atm$

ب) الضغط الجزئي لكل غاز في الخليط يمكن أن يحسب بإحلال عدد مولات كل غاز في المعادلة PV = nRT كل على حدة، وهذا يعني أن :

$$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4} RT}{V} = \frac{(0.200\ mol) \times (0.0821\ L\ atm/K\ mol) \times (298\ K)}{10.0\ L} = 0.489\ atm$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT}{V} = \frac{(0.300\ mol) \times (0.0821\ L\ atm/K\ mol) \times (298\ K)}{10.0\ L} = 0.734\ atm$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2} RT}{V} = \frac{(0.400\ mol) \times (0.0821\ L\ atm/K\ mol) \times (298\ K)}{10.0\ L} = 0.979\ atm$$

و الضغط الكلي P_t يعطى بالعلاقة

$$P_{total} = P_{CH_4} + P_{H_2} + P_{N_2}$$

$$P_{total} = 0.489\ atm + 0.734\ atm + 0.97\ atm = 2.20\ atm$$

مثال (٥١١)

قام طالب بتوليد غاز الأكسجين في المختبر، وتجميعه بطريقة إزاحة الماء عند درجة حرارة (25 ^oC) الى أن أصبح مستوى الماء داخل الدورق وخارجه متساوياً، فإذا كان حجم الغاز 245 cm^3 و الضغط الجوي 98.5 KPa

أ) ما هو الضغط الجزئي لغاز O_2 في مزيج الغاز الرطب عند 25 ^oC ، إذا علمت أن ضغط بخار الماء عند 25 ^oC هو 3.17 KPa

ب)ما هو حجم الأكسجين الجاف عند (STP)

الحل ا

من العلاقة :

$$P_t = P_{gas} + P_{H_2O}$$

و الغاز هو الأكسجين :

$$P_t = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

$$\Rightarrow P_{O_2} = P_t + P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = 98.5 - 3.17 = 95.33\ kPa$$

و هذا هو الضغط الممارس من قبل الأكسجين لوحده.

ب) لحساب $V(O_2)$ عند STP (P = 101.325 kPa, T = 273 K)

	الحالة الإبتدائية (i)	الحالة النهائية (f)
V	**245 cm^3**	**V_2**
P	**95.33 KPa**	**101.325 kPa**
T	**298 K**	**273 K**

$$V_{O_2} = V_1 \times (\text{pressure ratio}) \cdot (\text{temperature ratio})$$

$$V_{O_2} = 245 \times \left(\frac{95.33}{101.325}\right) \times \left(\frac{273}{298}\right) = 211.17\,cm^3$$

مـثـال (٦١١)

وضع شريط من المغنسيوم في كمية من الماء وأضيف إليها كمية من حمض (HCl) وتصاعد الهيدروجين نتيجة للتفاعل التالي :

$$Mg(S) + 2\,HCl(aq) \longrightarrow H_2(g)\uparrow + Mg^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$$

ثم جمع الهيدروجين من على سطح الماء في إناء حجمه (10 L) فإذا كانت كمية المغنسيوم المستخدمة تؤدي الى تصاعد (0.5 g) من الهيدروجين وكان الضغط المقاس في الإناء يساوي (488.61 torr) عند درجة حرارة التجربة.

أ) احسب عدد مولات الهيدروجين (علماً بأن الكتلة الذرية Aw = 1).

ب) احسب الضغط الجزئي للهيدروجين إذا علمت أن ضغط بخار الماء يبلغ عند هذه الدرجة من الحرارة (22.76 torr).

ج) حساب الكسر المولي للماء وللهيدروجين. د) حساب عدد المولات الكلي (n_t).

هـ) احسب كمية بخار الماء التي صاحبت عملية التجميع. و) احسب درجة حرارة التجربة.

الحل

أ) حساب عدد مولات غاز الهيدروجين :

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{Mw_{H_2}} = \frac{0.5\,g}{2\,g/mol} = 0.25\,mol$$

ب) حساب الضغط الجزئي للهيدروجين يحسب من قانون دالتون كما يلي :

$$P_T = P_{H_2O} + P_{H_2}$$

$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 488.61 \text{ torr} - 23.76 \text{ torr}$$

$$P_{H_2} = 464.91 \text{ torr}$$

ج) حساب الكسر المولي للهيدروجين (X_{H_2}) والماء (XH_2O) :

$$X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_T}$$

$$X_{H_2} = \frac{464.85}{488.61}$$

$$\Rightarrow X_{H_2} = 0.95$$

$$X_{H_2O} = 1 - X_{H_2}$$

$$X_{H_2O} = 1 - 0.95$$

$$\Rightarrow X_{H_2O} = 0.05$$

د) حساب عدد المولات الكلي n_t :

عدد المولات الكلي يقتضي معرفة عدد مولات الهيدروجين(nH_2)، وعدد مولات بخار الماء (nH_2O)

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_t}$$

$$n_t = \frac{n_{H_2}}{X_{H_2}}$$

$$n_t = \frac{0.25}{0.95}$$

$$\Rightarrow n_t = 0.263 \text{ mol}$$

هـ) حساب كمية بخار الماء $n(H_2O)$

من عدد المولات الكلي الذي حسب في الفقرة السابقة فإنه يمكن حساب عدد مولات بخار الماء كما يلي:

$$n_{H_2} = n_t + n_{H_2O}$$

$$n_{H_2O} = n_t - n_{H_2}$$

$$n_{H_2O} = 0.263 - 0.25$$

$$n_{H_2O} = 0.013 \text{ mol}$$

و) حساب درجة حرارة التجربة T :

هناك ثلاث قوانين يمكن أن تستخدم لحساب درجة الحرارة وكلها تختلف فقط في تطبيق نوع المولات كما يلي :

$$P_{H_2} V = n_{H_2} RT$$

$$\Rightarrow T = \frac{P_{H_2} V}{n_{H_2} R}$$

$$T = \frac{\left(\frac{464.91 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}}\right) \times (10 \text{ L})}{(0.25 \text{mol}) \times (0.082 \text{ L atm/K.mol})} = 298 \text{ K} = 25^{o}\text{C}$$

or

$$P_T V = n_T RT$$

$$\Rightarrow T = \frac{P_T V}{n_T R}$$

$$T = \frac{\left(\frac{488.61 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}}\right) \times (10 \text{ L})}{(0.263 \text{ mol}) \times (0.082 \text{ Latm/K.mol})} = 298\text{K} = 25^{o}\text{C}$$

مثـال (٢١١)

مخلوط من غازات يحتوي على (0.5 atm) من (O_2) مع (0.2 atm) من (N_2) مع (0.15 atm) من NO_2 فما ضغط المزيج؟

الحل

$$P_t = P_{O_2} + P_{N_2} + P_{NO_2}$$

$$P_t = 0.5 + 0.2 + 0.15 = 0.85 \text{ atm}$$

مثـال (٢١٨)

تم جمع (60 ml) من غاز الأكسجين فوق الماء وكان ضغطه المقاس هو 755 torr عند درجة الحرارة 25 °C، فإذا كان ضغط بخار الماء عند نفس درجة الحرارة هو 24 torr فاحسب عدد المولات المتجمعة من الأكسجين.

الحل

أولاً/ نوجد ضغط الأكسجين كما يلي :

$$P_t = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = 755 \text{ torr} - 24 \text{ torr} = 731 \text{ torr}$$

ولكي نوجد عدد مولات الأكسجين نطبق قانون الغاز المثالي :

$$P_{O_2} = \frac{732 \text{ torr}}{760 \text{ torr/atm}} = 0.963 \text{ atm}$$

$$V = \frac{60 \text{ ml}}{1000 \text{ ml/L}} = 0.06 \text{ L}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$P_{O_2} V = n_{O_2} RT$$

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2} V}{R\,T}$$

$$n = \frac{(0.963\ \text{atm}) \times (0.060\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L. atm. mol}^{-1}.\ \text{K}^{-1}) \times (298\ \text{K})}$$

$$n = 2.36 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

مـثـال (٩١١)

خزان مملوء بالهيدروجين H_2 فوق الماء حجمه 20 L ويبلغ ضغطه 74.7 cmHg في درجة حرارة 27 °C، احسب وزن وعدد جزيئات الهيدروجين إذا علمت أن ضغط بخار الماء عند نفس الدرجة يساوي 2.7 cm.Hg ؟

الحـل

أولاً نوجد ضغط الهيدروجين :

$$P_t = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 74.7\ \text{cm.Hg} - 2.7\ \text{cmHg} = 72\ \text{cm. Hg}$$

نحسب عدد مولات الهيدروجين من العلاقة :

$$P_{H_2} = \frac{72\ \text{cm Hg}}{76\ \text{cmHg/atm}} = 0.95\ \text{atm}$$

$V = 20$ L

$T = 27 + 273 = 300$ K

$$P_{H_2} V = n_{H_2} RT$$

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} V}{R\,T}$$

$$n = \frac{(0.95\ \text{atm}) \times (20\ \text{L})}{(0.0821\ \text{L. atm. mol}^{-1}.\ \text{K}^{-1}) \times (300\ \text{K})}$$

$$n = 0.77\ \text{mol}$$

ولحساب وزن الهيدروجين :

$$m = n \cdot Mw$$

$$m = 0.77 \text{ mol} \times (2 \times 1) \text{ g/molm} = 1.54 \text{ g}$$

ولحساب عدد جزيئات الهيدروجين :

$$N_{H_2} = n \cdot N_A$$

$$N_{H_2} = 0.77 \times 6.02 \times 10^{23} = 4.6354 \times 10^{23} \text{ molecules}$$

مثال (٠٢١)

عند جمع غاز النيتروجين فوق زجاجة مقلوبة فوق سطح البنزين عند درجة حرارة 26 °C كان الضغط داخل الزجاجة 80 cmHg والحجم 225 ml، احسب الضغط الجزئي للنيتروجين. علماً بأن ضغط بخار البنزين عند 26 °C يساوي 10 cm Hg ، ثم احسب وزن غاز النيتروجين.

الحل

حساب الضغط الجزئي للنيتروجين :

$$P_t = P_{N_2} + P_{Benzene}$$

$$P_{N_2} = P_t - P_{Benzene}$$

$$P_{N_2} = 80 \text{ cm.Hg} - 10 \text{ cmHg} = 70 \text{ cm. Hg}$$

ثم نحسب عدد مولات النيتروجين :

$$P_{N_2} = \frac{70 \text{ cm Hg}}{76 \text{ cm Hg}} = 0.921 \text{ atm}$$

$$V = \frac{225 \text{ ml}}{1000 \text{ ml/L}} = 0.225 \text{ L}$$

$$T = 26 + 273 = 299 \text{ K}$$

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(0.921 \text{ atm}) \times (0.225 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1}.\text{ K}^{-1}) \times (299 \text{ K})} = 8.44 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

ولحساب وزن غاز النيتروجين :

$$m = n \times Mw$$

$$m = 8.44 \times 10^{-3} \text{ mol} \times (2 \times 14) = 0.23632 \text{ g}$$

مـثـال (١٢١)

تم تجميع غاز الهيدروجين H_2 فوق الماء في وعاء سعته 750 ml وذلك عند الدرجة (25 °C) وضغط (755 torr) . احسب كتلة الهيدروجين الجاف الذي تم تجميعه علماً بأن الضغط البخاري للماء عند نفس الدرجة يساوي 24 torr

الحل ا

الجـواب : 0.06 g

مـثـال (١٢٢)

قام أحد الكيميائيين بجمع 500 ml من النيتروجين (N_2) فوق سطح الماء عند (25 °C) و 75.5 cm Hg احسب عدد جزيئات النيتروجين، علماً بأن ضغط بخار الماء عند (25 °C) تساوي 2.4 cm Hg

الحل

نحسب أولاً ضغط الهيدروجين :

$$P_t = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 75.5 - 2.4 = 73.1 \text{ cmHg}$$

$$P_{H_2} = \frac{73.1 \text{ cmHg}}{76 \text{ cm . Hg/atm}} = 0.962 \text{ atm}$$

نحسب عدد مولات غاز الهيدروجين :

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(0.962 \text{ atm}) \times (0.500 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L. atm. mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \times (298\text{K})}$$

$$n = 0.02 \text{ mol}$$

نحسب عدد جزيئات غاز الهيدروجين من العلاقة التالية :

$$N_{H_2} = n \times N_A$$

$$N_{H_2} = 0.02 \times 6.023 \times 10^{23} = 1.204 \times 10^{22} \text{ molecule}$$

مثال (٣٢١)

تم جمع (24.8 g) من غاز الأكسجين فوق سطح الماء عند (30 °C) وضغط قدره (736 mmHg)، ما حجم الأكسجين الذي تم جمعه، علماً بأن ضغط بخار الماء عند (25 °C) تساوي (3.1 cmHg) (الكتلة الذرية للأكسجين = 16)

الحل

أولاً نوجد ضغط الأكسجين من الضغط الكلي :

$1\ cmHg \longrightarrow 10\ mmHg$
$P \longrightarrow 736\ mmHg$

$$P = \frac{1cmHg \times 736\ mmHg}{10\ mmHg}$$

$P = 73.6\ cmHg$

$P_t = P_{H_2O} + P_{O_2}$

$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$

$$P_{O_2} = 73.6\ cmHg - 3.1\ cmHg = 70.5\ cmHg$$

$$P_{O_2} = \frac{70.5\ cmHg}{76\ cmHg/atm} = 0.93\ atm$$

نوجد عدد مولات الأكسجين :

$$n = \frac{m}{Mw}$$

$$n = \frac{24.8\ g}{(2 \times 16)\ g/mol}$$

$$n = \frac{24.8\ g}{32\ g/mol} = 0.775mol$$

ومنه نحسب حجم الأكسجين بقانون الغازات العام :

$PV = nRT$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$V = \frac{(0.775\ mol) \times (0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}K^{-1}) \times (298\ K)}{(0.928\ atm)}$$

$V = 20.43L$

مثال (٤٢١) تم في أحد التجارب تجميع (0.1 mol) من غاز مثالي عند درجة حرارة معينة فوق الماءفي إناء حجمه (2.5 L) حتى بلغ الضغط (745 torr) فإذا علمت أن الضغط بخار الماء
عند نفس درجة الحرارة (23.8 torr) فأوجد درجة الحرارة.

الحل

ضغط الغاز المثالي :

$$P_t = P_g + P_{H_2O}$$

$$P_{(g)} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{(g)} = 745\ \text{torr} - 23.8\ \text{torr} = 721.2\ \text{torr}$$

$$P_{(g)} = \frac{721.2\ \text{torr}}{760\ \text{torr/atm}} = 0.95\ \text{atm}$$

ولحساب درجة الحرارة :

$$PV = nRT$$

$$T = \frac{PV}{nR}$$

$$T = \frac{(0.95\ \text{atm}) \times (2.5\ \text{L})}{(0.1\ \text{mol}) \times (0.0821\ \text{L. atm. mol}^{-1}\text{K}^{-1})} \quad T = 289.28\ \text{K}$$

مثال (٥٢١)

تم إنتاج غاز الأكسجين من تسخين عينة من أكسيد الفضة كتلتها (8 g) وفقاً للمعادلة التالية :

$$2Ag_2O(s) \xrightarrow{\Delta} 4Ag(S) + O_2(g)$$

فإذا جمع هذا الغاز فوق الماء وكانت درجة الحرارة (35 ºC)، وكان الضغط الكلي يساوي (1 atm) فاحسب حجم الأكسجين المتجمع إذا علمت أن الضغط البخاري للماء عند تلك الدرجة (0.0555 atm) (الكتل الذرية) : (O = 16, Ag = 107.9)

الحل

نحسب أولاً ضغط غاز الأكسجين :

$$P_t = P_{H_2O} + P_{O_2}$$

$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{O_2} = 1\ atm - 0.0555\ atm = 0.9445\ atm$$

نحسب عدد مولات Ag_2O المتفاعلة :

$$n_{Ag_2O} = \frac{m}{Mw}$$

$$n_{Ag_2O} = \frac{8}{(2 \times 107.9 + 16)} = \frac{8\ g}{231.8\ g/mol}$$

$$n_{Ag_2O} = 0.0345\ mol$$

ثم نحسب عد مولات الأكسجين الناتجة عن هذه الكمية من أكسيد الفضة وفقاً للمعادلة :

$$2Ag_2O(s) \xrightarrow{\Delta} 4Ag(s) + O_2(g)$$

$$2\ mol\ Ag_2O \longrightarrow 1mol\ O_2$$

$$0.0345\ mol\ Ag_2O \longrightarrow n_{O_2}$$

$$n_{O_2} = \frac{(1mol\ O_2) \times (0.0345\ mol\ Ag_2O)}{(2\ mol\ Ag_2O)} = 0.01725\ mol$$

ولحساب حجم الأكسجين المتجمع :

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$V = \frac{(0.01725\ mol)\times(0.0821\ L.\ atm.\ mol^{-1}K^{-1})\times(35+273)K}{(0.9445\ atm)}$$

$$V = 0.4618\ L$$

مثال (١٢٦)

أسطوانة حجمها $(800\ cm^3)$ تحتوي على غاز الآرجون (Ar) أضيف إليه (0.583 g) من غاز النيون (Ne) فإذا كان ضغط الغاز داخل الأسطوانة يساوي (1.17 atm) عند $(22\ ^oC)$ احسب وزن غاز الآرجون في هذه الأسطوانة (Ne = 20, Ar = 40)

الحل

في هذه المسألة لا يوجد لدينا ضغط أحد الغازين لذلك لا يمكن تطبيق معادلة دالتون، ولكن لدينا الضغط الكلي الذي يمكن أن نحسب به عدد المولات الكلي كما يلي :

$$P_tV = n_tRT$$

$$n_t = \frac{P_tV}{RT}$$

$$n_t = \frac{(1.17atm)\times(800/1000)}{(0.0821\ L.atm.\ K^{-1}mol^{-1})\times(22+273)\ K}$$

$$n_t = 0.0386\ mol$$

مثال (١٢٧)

وضع شريط من المغنسيوم في كمية من الماء وأضيف إليها كمية من حمض (HCl) وتصاعد الهيدروجين نتيجة للتفاعل التالي :

$$Mg(S) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow H_2(g)\uparrow + Mg^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$$

ثم جمع الهيدروجين من على سطح الماء في إناء حجمه (10 L) فإذا كانت كمية المغنسيوم المستخدمة تؤدي الى تصاعد (0.5 g) من الهيدروجين وكان الضغط المقاس في الإناء يساوي (488.61 torr) عند درجة حرارة التجربة.

أ) احسب عدد مولات الهيدروجين (علماً بأن الكتلة الذرية H = 1).

ب) احسب الضغط الجزئي للهيدروجين إذا علمت أن ضغط بخار الماء يبلغ عند هذه الدرجة من الحرارة (22.76 torr).

ح) حساب الكسر المولي للماء وللهيدروجين. د) حساب عدد المولات الكلي (n_t).

هـ) احسب كمية بخار الماء التي صاحبت عملية التجميع. و) احسب درجة حرارة التجربة.

الحل

أ) حساب عدد مولات غاز الهيدروجين :

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{Mw_{H_2}} = \frac{0.5\ g}{2\ g/mol} = 0.25\ mol$$

ب) حساب الضغط الجزئي للهيدروجين يحسب من قانون دالتون كما يلي :

$$P_T = P_{H_2O} + P_{H_2}$$

$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 488.61\ torr - 23.76\ torr$$

$$P_{H_2} = 464.91\ torr$$

ح) حساب الكسر المولي للهيدروجين (X_{H_2}) والماء (XH_2O) :

$$X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_T}$$

$$X_{H_2} = \frac{464.85}{488.61} \Rightarrow X_{H_2} = 0.95$$

$$X_{H_2O} = 1 - X_{H_2}$$

$$X_{H_2O} = 1 - 0.95 \Rightarrow X_{H_2O} = 0.05$$

د) حساب عدد المولات الكلي n_t :

عدد المولات الكلي يقتضي معرفة عدد مولات الهيدروجين(nH_2)، وعدد مولات بخار الماء (nH_2O)

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_t}$$

$$n_t = \frac{n_{H_2}}{X_{H_2}}$$

$$n_t = \frac{0.25}{0.95}$$

$$\Rightarrow \quad n_t = 0.263 \ mol$$

هـ) حساب كمية بخار الماء $n(H_2O)$

من عدد المولات الكلي الذي حسب في الفقرة السابقة فإنه يمكن حساب عدد مولات بخار الماء كما يلي :

$$n_t = n_{H_2} + n_{H_2O}$$

$$n_{H_2O} = n_t - n_{H_2}$$

$$n_{H_2O} = 0.263 - 0.25$$

$$n_{H_2O} = 0.013 \text{ mol}$$

و) حساب درجة حرارة التجربة T :

هناك ثلاث قوانين يمكن أن تستخدم لحساب درجة الحرارة وكلها تختلف فقط في تطبيق

نوع المولات كما يلي :

$$P_{H_2}V = n_{H_2}RT \Rightarrow T = \frac{P_{H_2}V}{n_{H_2}R}$$

$$T = \frac{\left(\frac{464.91\,torr}{760\,torr/atm}\right)(10\,L)}{(0.25\,mol \times 0.082\,L\,atm/K.mol)} = 298\,K = 25\,^oC$$

$$P_TV = n_TRT \Rightarrow T = \frac{P_TV}{n_TR}$$

$$T = \frac{\left(\frac{488.61\,torr}{760\,torr/atm}\right)(10\,L)}{(0.263\,mol \times 0.082\,L\,atm/K.mol)} = 298\,K = 25\,^oC$$

مثال (٨٢١)

عينة من غاز جاف حجمها (100 ml) عند درجة حرارة (20 °C) وتحت ضغط 750 mmHg، وشغلت حجماً قدره (105 ml) عندما جمعت فوق الماء عند درجة حرارة 25 °C وتحت ضغط 750 mmHg، احسب ضغط بخار الماء عند درجة حرارة 25 °C

الحل

المعطيات : (V_1 = 100 ml, V_2 = 105 ml, T_1 = 20 °C = 293 K, T_2 = 25 °C = 298 K,

P_t = 750 mmHg, P_1 = 750 mmHg , P_2 = ?, $P(H_2O)$ = ?)

لكي نحسب ضغط بخار الماء فإنه لا بد من معرفة ضغط الغاز النهائي (P_2) ومن ثم نطرحه من الضغط الكلي (P_t) لنحصل على ضغط بخار الماء.

نحسب أولاً ضغط الغاز (P_2) من القانون الموحد للغازات :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{750\ mmHg \times 100\ ml}{293\ K} = \frac{P_2 \times 105\ ml}{298\ K}$$

$$P_2 = \frac{750\ mmHg \times 100\ ml \times 298\ K}{293\ K \times 105\ ml}$$

$P_2 = 726.47\ mmHg$

ومن ثم يمكن حساب ضغط بخار الماء كما يلي :

$$P_t = P_{H_2O} + P_{gas}$$

$$P_{H_2O} = P_t - P_{gas}$$

$P_{H_2O} = 750 - 726.47$

$P_{H_2O} = 23.53\ torr$

مثال (٩٢١)

أ) ما الحجم الذي يشغله 1.25 g من غاز الأكسجين O_2 المشبع ببخار الماء عند الدرجة 25 ºC وتحت ضغط كلي قدره 749 mmHg علماً بأن ضغط بخار الماء عند الدرجة 25 ºC يساوي 23.8 mmHg ، (R = 0.0821 L. atm/K. mol)

(الكتل الذرية : H = 1, O =16).

ب) احسب عدد مولات الماء.

الحل

لحساب حجم غاز الأكسجين لا بد من معرفة ضغطه من الضغط الكلي كما يلي :

$$P_{O} = P_{t_2} + P_{H_2O}$$
$$P_{O_2} = P_t - P_{H_2O}$$
$$P_{O_2} = 749 - 23.8$$
$$P_{O_2} = 725.2 \text{ mm. Hg}$$
$$P_{O_2} = \frac{725.2 \text{ mm.Hg}}{760 \text{mmHg/atm}}$$
$$P_{O_2} = 0.954 \text{atm}$$

وبالتالي لحساب حجم غاز الأكسجين نتبع قانون الغازات العام :

$$P \times V = n R T$$
$$0.954 \times V = \left(\frac{1.25}{2 \times 16}\right) \times (0.0821 \text{ L . atm/K.mol}) \times (298 \text{ K})$$
$$V = \frac{0.039 \times 0.0821 \times 298}{0.954}$$
$$V = 1 \text{ L}$$

ب) حساب عدد مولات الماء :

بنفس الطريقة وبعد حساب حجم الوعاء فإن عدد مولات الماء يحسب من العلاقة :

$$PV = nRT$$
$$\left(\frac{23.8}{760} \text{atm}\right) \times 1 \text{ L} = n_{H_2O} \times (0.0821 \text{ L atm/K. mol}) \times (298 \text{ K})$$
$$n_{H_2O} = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

مثال (٠٣١)

غاز جاف يشغل حجماً قدره 127 cm^3 عند الظروف القياسية (STP) فإذا جمعت نفس هذه الكتلة من الغاز فوق سطح الماء وكان الضغط الكلي للغاز (745 mmHg) فما هو الحجم الذي سيشغله إذا علمت أن ضغط بخار الماء يساوي (21 mmHg) عند درجة حرارة $23\ ^oC$؟

الحل

نحسب أولاً ضغط الغاز النهائي بعد جمعه من الضغط الكلي بتطبيق قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_t = P_{H_2O} + P_{gas}$$

$$P_{gas} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{gas} = 745\ mmHg - 21\ mm.Hg$$

$$= 724\ mmHg$$

$$\Rightarrow P_2 = 724\ mmHg$$

ولحساب الحجم النهائي للغاز بعد جمعه نطبق القانون الموحد للغازات :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{760 \times 127}{273} = \frac{724 \times V_2}{296}$$

$$V_2 = 144.5\ cm^3$$

مثال (١٣١)

كم جراماً من الكربون يوجد في 20 L من غاز CO إذا جمع فوق سطح الماء عند درجة حرارة 20 °C وضغط 750 mm.Hg (علماً بأن ضغط بخار الماء عند الدرجة 20 °C يساوي (17.5 mmHg). (علماً بأن : R = 0.0821 L.atm/K. mol)).

الحل

أولا/ نوجد ضغط الغاز باستخدام قانون دالتون للضغوط الجزئية :

$$P_t = P_{H_2O} + P_{CO_2}$$

$$P_{CO_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{CO_2} = 750\ mmHg - 17.5\ mmHg = 732.5\ mmHg$$

$$P_{CO_2} = \frac{732.5\ mmHg}{760\ mmHg/atm} = 0.964\ atm$$

وبتطبيق قانون الغاز المثالي نحسب عدد مولات غاز CO_2 ومنها نحسب عدد مولات الكربون :

$$PV = nRT$$

$$0.964 \text{ atm} \times 20 \text{ L} = n_{CO_2} \times 0.0821 \text{ L. atm/K. mol} \times 293 \text{ K}$$

$$n_{CO_2} = \frac{0.964 \text{ atm} \times 20 \text{ L}}{(0.0821 \text{ L.atm/K.mol}) \times 293 \text{ K}}$$

$$n_{CO_2} = 0.80 \text{ mol}$$

وبالتالي نحسب عدد المولات من الكربون الموجودة في 0.8 mol من ثاني أكسيد الكربون.

$$n_C = 0.8 \text{ mol } CO_2 \times \left(\frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CO_2}\right)$$

$$n_C = 0.8 \text{ mol} \quad m_C = n_C . Aw$$

$$m_C = 0.8 \times 12$$

$$m_C = 9.6 \text{ g}$$

مثال (٢٣١)

مزيج غازي يتكون من 50.0 g من غاز الأكسجين O_2 و 50.5 g من غاز الميثان CH_4 موجود في وعاء تحت ضغط 600 mmHg ، ما هو الضغط الجزئي لغاز الأكسجين في المزيج؟

(علماً بأن الكتل الذرية : C = 12, O = 16, H = 1) .

الحل

نحسب أولاً عدد المولات لكل غاز، عدد المولات الكلي، الكسر المولي لكل غاز كما يلي :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{50.0\ g}{32\ g/mol} = 1.56\ mol$$

$$n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{Mw_{CH_4}} = \frac{50.5g}{16g/mol} = 3.16mol$$

$$n_t = 1.56 + 3.16 = 4.72\ mol$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{nt} = \frac{1.56\ mol}{4.72\ mol} = 0.33$$

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_t} = \frac{3.16\ mol}{4.72\ mol} = 0.67$$

وبالتالي يمكن حساب الضغط الجزئي لكل غاز كما يلي :

$$P_{O_2} = X_{O_2}\ P_t$$

$$P_{O_2} = 0.33 \times 600\ mmHg = 198\ mmHg$$

$$P_{CH_4} = X_{CH_4}\ Pt$$

$$P_{CH_4} = 0.67 \times 600 = 402\ mmHg$$

مثال (٣٣١)

مزيج غازي يحتوي على 2×10^{23} جزيء من النيتروجين N_2 و 8.0×10^{23} جزيء من الميثان CH_4، فإذا كان الضغط الكلي للغازين 740 mmHg، فاحسب الضغط الجزئي لكل غاز. (علماً بأن الكتل الذرية C = 12, H = 1, N =14).

الحل

نوجد أولاً عدد المولات لكل غاز، عدد المولات الكلي، الكسر المولي لكل غاز ثم نحسب الضغط الجزئي كما يلي :

$$n_{N_2} = \frac{N_{N_2}}{N_A} = \frac{2 \times 10^{23}}{6.023 \times 10^{23}} = 0.332\ mol$$

$$n_{CH_4} = \frac{N_{CH_4}}{N_A} = \frac{8.0 \times 10^{23}}{6.023 \times 10^{23}} = 1.33\ mol$$

$$n_t = n_{N_2} + n_{CH_4} = 0.332 + 1.33 = 1.662\ mol$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{nt} = \frac{0.332}{1.662} = 0.2$$

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{nt} = \frac{1.33}{1.662} = 0.8$$

$$P_{N_2} = X_{N_2} P_t = 0.2 \times 740\ mmHg = 148\ mmHg$$

$$P_{CH_4} = X_{CH_4} P_t = 0.8 \times 740\ mmHg = 592\ mmHg$$

مثال (٤٣١)

جمعت عينة من الهيدروجين حجمها $152\ cm^3$ عند درجة حرارة $25\ ^oC$ وتحت ضغط كلي قدره 758 mmHg بطريقة التحليل الكهربي للماء. فإذا علمت أن ضغط بخار الماء عند نفس الدرجة من الحرارة مساوياً 23.76 mmHg ، فإذا علمت أن الكتل الذرية :

(الكتل الذرية : H = 1, O = 16)

فاحسب :

أ) الضغط الجزئي لغاز الهيدروجين (H_2)   ب) عدد مولات الهيدروجين التي تم الحصول عليها

ج) الكسر المولي لكل من الهيدروجين H_2 والماء H_2O في المزيج الغازي.

الحل

أ) حساب الضغط الجزئي لغاز الهيدروجين :

$$P_t = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = P_t - P_{H_2O}$$

$$P_{H_2} = 758 - 23.76$$

$$P_{H_2} = 734.24 \text{ mmHg}$$

ب) ولحساب عدد مولات الهيدروجين نتبع العلاقة :

$$PV = nRT$$

$$(734.42) \times (152 \times 10^{-3}) = n_{H_2} (0.0821 \text{ L. atm/mol.K}) \times (298 \text{ K})$$

$$n_{H_2} = \frac{\left(\frac{734.42}{760}\right) \times \left(152 \times 10^{-3}\right)}{(0.0821 \text{ L. atm/mol.K}) \times (298 \text{ K})}$$

$$n_{H_2} = 0.006 \text{ mol}$$

ج) حساب الكسر المولي لكل من الهيدروجين والماء في المزيج الغازي :

نحسب أولاً عدد المولات لكل غاز ثم عدد المولات الكلي :

$$P_{H_2} = X_{H_2} P_t$$

$$X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_t}$$

$$X_{H_2} = \frac{734.24 \text{ mmHg}}{758 \text{ mmHg}}$$

$$\Rightarrow X_{H_2} = 0.969$$

$$X_{H_2O} = 1 - X_{H_2}$$

$$X_{H_2O} = 1 - 0.969 \Rightarrow X_{H_2O} = 0.031$$

مثـال (٥٣١)

جمعت عينة من الأكسجين فوق الماء حجمها 370 ml عند درجة حرارة 23 °C وضغط 0.992 atm، فما هو الحجم الذي ستشغله هذه العينة إذا كانت جافة عند الظروف القياسية (STP) (ضغط بخار الماء عند 23 °C يساوي 0.1088 atm)

الحل

أولاً نحسب الضغط الأولي للغاز عندما كان مخلوطاً مع بخار الماء كما يلي :

$$P_t = P_1 + P_{H_2O}$$

$$P_1 = P_t - P_{H_2O}$$

$P_1 = 0.992 - 0.1088$ $P_1 = 0.8832$ atm

وبالتالي لحساب الحجم النهائي V_2 نتبع القانون الموحد للغازات :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{0.8832 \times 370}{296} = \frac{1 \times V_2}{298}$$

$$V_2 \times 296 = 0.8832 \times 370 \times 298$$

$$V_2 = \frac{0.8832 \times 370 \times 298}{296} = 329 \text{ ml}$$

مثـال (٦٣١)

يزن لتر واحد من غاز 1.5 g عند درجة حرارة 25 °C وتحت ضغط 730 mm.Hg

أ) ما هو الحجم الذي يشغله هذا الغاز عند الظروف القياسية.

ب) ما هو الوزن الجزيئي لهذا الغاز.

الحل

أ) حساب حجم الغاز V_2 :

بتطبيق القانون الموحد للغازات :

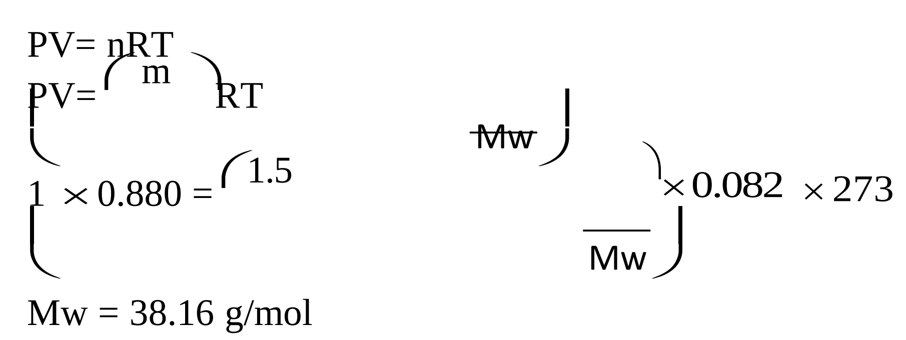
$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{730 \times 1000}{298} = \frac{760 \times V_2}{273}$$

$V_2 = 880$ ml

$V_2 = 0.880$ L

ب) حساب الوزن الجزيئي للغاز :



$$PV = nRT$$

$$PV = \left(\frac{m}{Mw}\right) RT$$

$$1 \times 0.880 = \left(\frac{1.5}{Mw}\right) \times 0.082 \times 273$$

Mw = 38.16 g/mol

مثال (٧٣١)

مزيج من 0.560 g من غاز الأكسجين O_2 و 0.560 g من غاز النيتروجين N_2 يؤثر بضغط وقدره 0.600 atm، ما هو الضغط الجزيئي لكل غاز؟ (علماً بأن الكتل الذرية : (N = 14, O = 16

الحل

نحسب عدد المولات لكل غاز، المجموع الكلي للمولات، الكسر المولي لكل غاز ومنه نحسب الضغط الجزئي لكل غاز :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{0.560\ g}{32\ g/mol} = 0.0175\ mol$$

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{Mw_{N_2}} = \frac{0.560\ g}{28\ g/mol} = 0.02\ mol$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_t} = \frac{0.0175}{0.0375} = 0.47$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_t} = \frac{0.02}{0.0375} = 0.53$$

$$\Rightarrow P_{O_2} = X_{O_2} . P_t = 0.47 \times 0.600 = 0.282\ atm$$

$$\Rightarrow P_{N_2} = X_{N_2} . P_t = 0.53 \times 0.600 = 0.318\ atm$$

مثـال (٨٣١)

جمعت عينة من غاز فوق الماء عند درجة حرارة 50 °C وتشغل حجماً قدره 1.00 L يؤثر الغاز الرطب بضغط وقدره 1.00 atm، وعندما جفف وجد أن العينة تشغل حجماً قدره (1.00 L) وتؤثر بضغط قدره 1.00 atm عند درجة حرارة 95 °C فما هو الضغط البخاري للماء عند درجة حرارة 50 °C؟

الحـل

نحسب الضغط الأولي للغاز (المخلوط مع الماء) بالقانون الموحد للغازات :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$P_1 = \frac{P_2 V_2 T_1}{V_1 T_2}$$

$$P_1 = \frac{(1\ atm)(1.00\ L) \times (323\ K)}{(1.00\ L) \times (368\ K)}$$

$P_1 = 0.878$ atm

وبالتالي لحساب ضغط بخار الماء نستخدم قانون دالتون للضغوط الجزئية كما يلي :

$$P_t = (P_1)g + P_{H_2O}$$

$$P_{H_2O} = P_t - (P_1)g$$

$$P_{H_2O} = 1 - 0.878 \quad P_{H_2O} = 0.122 \text{ atm}$$

مثال (٩٣١)

جمعت عينة من غاز حجمها 500 ml فوق الماء عند درجة حرارة 30 °C وضغط بارومتري 1.01 atm، فما هو الحجم الذي سيشغله الغاز إذا كان جافاً وعند درجة حرارة 100 °C، وضغط 1.00 atm؟ (ضغط بخار الماء عند 30 °C = 0.042 atm).

الحل

أولاً نحسب ضغط الغاز (المخلوط مع الماء) كما يلي :

$$P_t = (P_1)g + P_{H_2O}$$

$$(P_1)_g = P_t - P_{H_2O}$$

$$(P_1)_{g_1} = 1.01 - 0.042$$

$$(P_1)_g = 0.968 \text{ atm}$$

ولحساب الحجم الذي سيشغله الغاز عندما يكون جافاً (V_2) نستخدم القانون الموحد للغازات :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1} = \frac{0.968 \text{ atm} \times 500 \text{ ml} \times 373 \text{ K}}{1 \text{ atm} \times 303 \text{ K}} = 595.8 \text{ ml}$$

مـثـال (٠٤١)

يبلغ الضغط الجزئي لغاز الميثان CH_4 0.225 atm ولغاز الإيثان C_2H_6 (0.165 atm) في مزيج غازي يتكون في هذين الغازين.

أ) ما هو الكسر المولي لكل غاز في المزيج؟

ب) إذا كان المزيج يشغل حجماً وقدره 9.73 L عند درجة حرارة 35 ºC فما هو عدد المولات الغاز في المزيج.

ج) كم جراماً من كل غاز يوجد في المزيج؟

الحـل

أ) حساب الكسر المولي للغازين :

$$P_t = P_{CH_4} + P_{C_2H_6}$$

$$P_t = 0.225 + 0.165$$

$$P_t = 0.390 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = X_{CH_4} P_t$$

$$X_{CH_4} = \frac{P_{CH_4}}{P_t}$$

$$X_{CH_4} = \frac{0.225}{0.390}$$

$$\Rightarrow X_{CH_4} = 0.577$$

$$X_{C_2H_6} = \frac{P_{C_2H_6}}{P_t}$$

$$X_{C_2H_6} = \frac{0.165}{0.390}$$

$$\Rightarrow X_{C_2H_6} = 0.423$$

ب) حساب عدد المولات الكلي من القانون العام للغازات :

$$P_t V = n_t R T$$

$$n_t = \frac{P_t V}{RT}$$

$$n_t = \frac{0.39\ atm \times 9.73L}{0.0821\ L.atm/mol.K \times 308\ K}$$

$$n_t = 0.150\ mol$$

ج) حساب جرامات كل غاز في المزيج :

في البداية لا بد من حساب عدد مولات كل غاز على حدة ومنه نوجد جرامات كل غاز :

$$\left(n_t = 0.150\ mol,\ X_{CH_4} = 0.577,\ X_{C_2H_6} = 0.423\right)$$

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_t}$$

$$n_{CH_4} = X_{CH_4}\, n_t$$

$$n_{CH_4} = 0.577 \times 0.150$$

$$\Rightarrow n_{CH_4} = 0.09\ mol$$

$$X_{C_2H_6} = \frac{n_{C_2H_6}}{n_t}$$

$$n_{C_2H_6} = X_{C_2H_6} . n_t$$

$$n_{C_2H_6} = 0.423 \times 0.150$$

$$\Rightarrow n_{C_2H_6} = 0.063\ mol$$

وبالتالي لحساب عدد الجرامات لكل غاز نتبع ما يلي :

$$n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{Mw_{CH_4}}$$

$$m_{CH_4} = n_{CH_4} \cdot Mw_{CH_4} \Rightarrow m_{CH_4} = 0.09 \times (12 + 4 \times 1)$$

$$\Rightarrow m_{CH_4} = 1.44\ g$$

$$n_{C_2H_6} = \frac{m_{C_2H_6}}{Mw_{C_2H_6}}$$

$$m_{C_2H_6} = n_{C_2H_6} \cdot Mw_{C_2H_6} \Rightarrow m_{C_2H_6} = 0.06 \times (2 \times 12 + 6 \times 1)$$

$$\Rightarrow m_{C_2H_6} = 1.80\ g$$

مثال (١٤١)

الضغط الكلي لمزيج يتكون من 40 g من O_2 و 40 g من الهيليوم He مساوياً لـ 0.900 atm، فما هو الضغط الجزئي للأكسجين (الكتل الذرية : He = 4, O = 16).

الحل

نحسب عدد المولات لكل غاز والكسر المولي كما يلي :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{Mw_{O_2}} = \frac{40}{32} = 1.25\text{mol}$$

$$n_{He} = \frac{m_{He}}{Aw} = \frac{40}{4} = 10\ \text{mol}$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_t} = \frac{1.25}{11.25} = 0.11$$

$$X_{He} = \frac{n_{He}}{nt} = \frac{10}{11.25} = 0.89$$

وبالتالي فإن الضغط الجزئي للغازين :

$$P_{O_2} = X_{O_2} \cdot P_t$$

$$P_{O_2} = 0.11 \times 0.900$$

$$\Rightarrow P_{O_2} = 0.099 \text{ atm}$$

$$P_{He} = X_{He} \cdot P_t$$

$$P_{He} = 0.89 \times 0.900 \Rightarrow P_{He} = 0.801 \text{ atm}$$

مـثـال (٢٤١)

خليط غازي عند 100 C وضغط (0.800 atm) يشتمل على (50%) هيليوم (He) و 50% زينون (Xe) بالوزن. أوجد قيمة الضغط الجزئي لكل غاز على حده.

الحل

نعتبر أن لدينا (100 g) من عينة الخليط ثم نعين عدد مولات كل غاز فيه :

$$n_{He} = \frac{m_{He}}{Aw_{He}} = \frac{50.0 \text{ g}}{4.00 \text{ g mol}^{-1}} = 12.5 \text{ mol He}$$

$$n_{Xe} = \frac{m_{Xe}}{Aw_{Xe}} = \frac{50.0 \text{ g}}{131.3 \text{ g mol}^{-1}} = 0.381 \text{ mol Xe}$$

ثم نحسب الكسر المولي (X) لكل مكون :

$$X_{He} = \frac{n_{He}}{n_{He} + n_{Xe}} = \frac{12.5}{12.5 + 0.381} = 0.970$$

$$X_{Xe} = \frac{n_{Xe}}{n_{He} + n_{Xe}} = \frac{0.381}{12.5 + 0.381} = 0.030$$

وطبقاً لقانون دالتون، يعبر عن الضغط الجزئي لكل مكونة بالعلاقة التالية :

$$P_i = X_i P_{total}$$

$$P_{He} = 0.970 \times 0.800 = 0.776 \text{ atm}$$

$$P_{Xe} = 0.030 \times 0.800 = 0.024 \text{ atm}$$

مـثـال (٣٤١)

خليط من غازين : (A) وكتلته 0.495 (ووزنه الجزيئي 66.0) ، و (B) وكتلته 0.182 g (ووزنه الجزيئي 45.5) ، وكان الضغط الكلي للخليط (76.2 cmHg). احسب الضغط الجزئي لكل غاز.

الحل

ضغط الغاز (A) = 49.7 cm Hg ، ضغط الغاز (B) = 26.5 cm Hg

مـثـال (٤٤١) خلط جرام من الماء مع جرام من الهكسان (C_6H_{14}) في وعاء مقفل سعته (6 L)، وسخن الخليط حتى درجة حرارة (250 °C) فتحولت المادتان الى الحالة الغازية. احسب ضغط الخليط.

الحل

الجواب : P = 374 mmHg

عاشرا / قـانـون تـومـاس جراهام لـلإنـتـشار

(Graham’s Law of Diffusion 1829)

قـانـون جراهام لـلـتدفق والإنـتـشار

من النتائج لحركة الغازات الدائمة العشوائية وسرعتها العالية أن الغازات تختلط (mix) بسرعة عالية عندما تكون على اتصال (when they come in contact)، أو خلال وعاء.

ويلزم التفريق بين مصطلحين هما الإنتشار (Diffusion) والتدفق (الإنبجاس) (Effusion).

وتختلف عملية الإنتشار (Diffusion) عن عملية التدفق (Effusion)، حيث تدل عملية الإنتشار على انتشار غاز مع غاز آخر، أما التدفق فيدل على اندفاع الغاز من خلال فتحة ضيقة.

انـتـشار الـغـازات

Gas Diffusion

يطلق على مرور الغاز مثلاً من خلال مادة مسامية بحيث يكون الضغط واحداً على جانبي هذه المادة،

- كما تطلق عمليات الإنتشار على تحرك جزيئات الغاز لتحتل الحيز المتاح لها (ميل المادة للتمدد وبانتظام وخلال الفضاء المسموح به فقط).

والانتشار في الغازات هو الخلط التدريجي لجزيئات أحد الغازات مع جزيئات غاز آخر (العملية التي يختلط بها أحد الغازات تدريجياً مع غاز آخر) نتيجة لخواصها الحركية، يعطي مثالاً مباشراً للحركة العشوائية للغازات حيث تتحرك جزيئات أحد الغازين بحرية

في الفراغات الموجودة بين جزيئات الغاز الآخر. وبذلك يمكن القول بأن أي غاز يكون تام الذوبان في أي غاز آخر.

Mixing of different gases by random molecular motion with frequent collisions is called diffusion

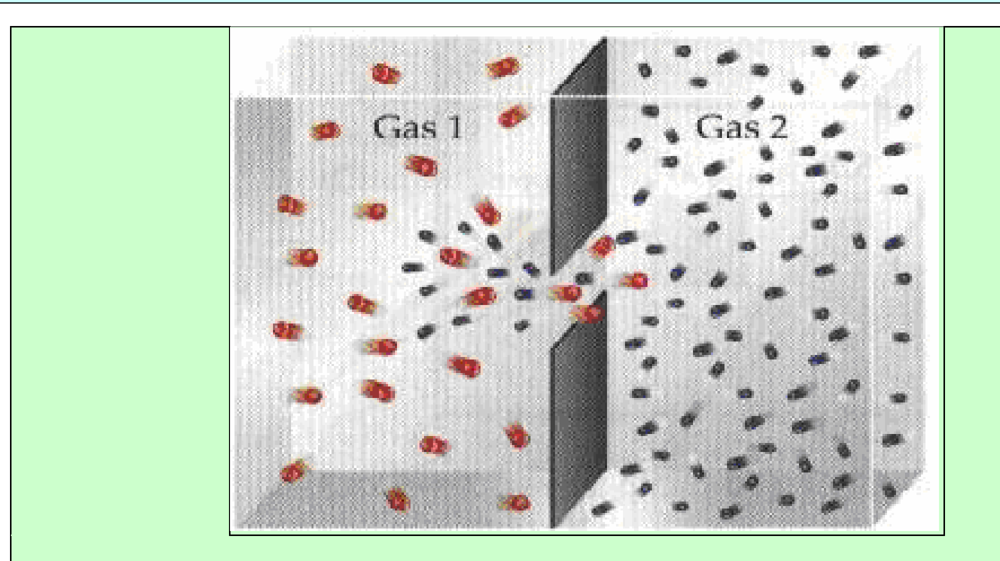


Fig. 83 : Diffusion is the mixing of gas molecules by random motion under conditions where molecular collisions occur.

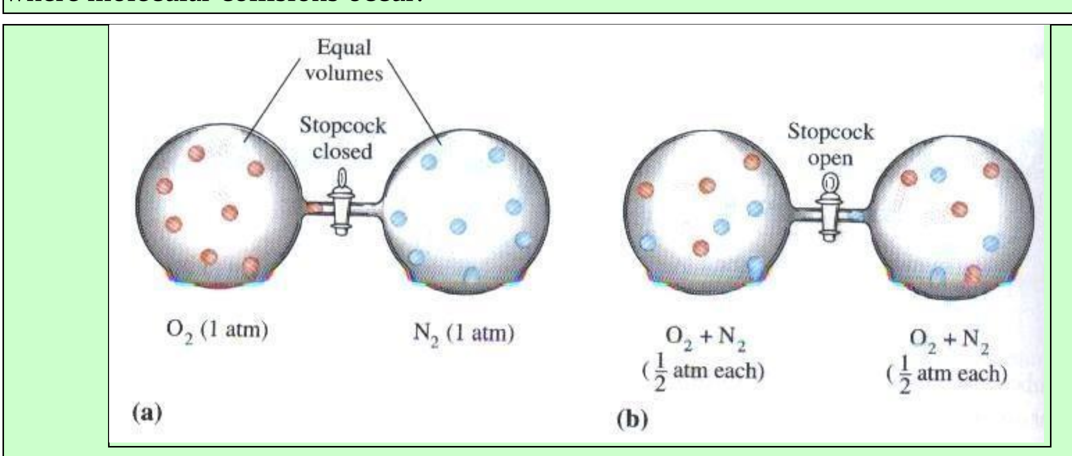


Fig. 84 : A representation of diffusion of gases. The space between the molecules allows for ease of mixing one gas with another. Collisions of molecules with the walls of the container are responsible for the pressure of the gas.

وتحدث هذا الظاهرة بسرعة كبيرة في الغازات في حين تكون بطيئة جداً في المواد الصلبة. فالغازات تنتشر لتملأ كل الإناء الذي يشغله الغاز وفي كل الإتجاهات وحتى ضد الجاذبية. ويمكن ملاحظة ذلك عندما نرش كمية من العطر، فسرعان ما تملأ رائحتها الغرفة. وقد وجد أن الغاز الذي وزنه الجزيئي صغير (خفيف الوزن) هو الأسرع انتشاراً.

ويمكن ملاحظة الإنتشار بسهولة من الأمثلة التالية : ١) عند إطلاق بعضاً من الأمونيا (النشادر) إذ سرعان ما تملأ رائحتها الغرفة، مما يعني

أن الأمونيا قد أصبحت موزعة في كل مكان من الحجم الكلي للحجرة.

٢) عند نزع غطاء قارورة عطر (a bottle of perfume) فإن الرائحة (odor) ستنتشر بسرعة خلال الغرفة كلما اختلطت جزيئات العطر بجزيئات الهواء. هذا الخلط لغازات مختلفة بواسطة الحركة الجزيئية العشوائية (random molecular motion) بتصادمات متكررة (frequent collisions) يسمى الإنتشار (diffusion).

٣) ومثاله كذلك كبريتيد الهيدروجين H_2S (رائحة البيض الفاسد (the smell of rotten eggs) إذا حرر (released) في غرفة كبيرة، فإن الرائحة بعد زمن يسير يمكن تمييزها (can be detected) خلال الغرفة.وبالرغم من أن السرعات الجزيئية للغازات كبيرة جداً إلا أن عملية الإنتشار نفسها تأخذ

وقتاً طويلاً نسبياً لكي تكتمل. فمثلاً، عند فتح قارورة مليئة بمحلول الأمونيا المركز (NH_3) (concentrated ammonia) عند أحد أطراف طاولة بالمعمل (at one end of a lab bench) فيجب أن يمر بعض الوقت قبل أن يشم شخص آخر رائحة الأمونيا عند الطرف الآخر للطاولة . **والسبب في ذلك يكمن في أن الجزيئات تتعرض لعدد كبير من التصادمات في طريقها من أحد أطراف الطاولة الى الطرف الآخر** (شكل ٥٨).

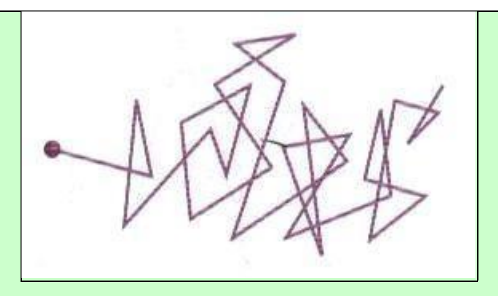


Fig. 85 : The path traveled by a single gas molecule. Each change in direction represents a collision with another molecule.

إذاً يحدث انتشار الغازات تدريجياً ببطء (gradually) وليس لحظياً(instantly) وهو الشيء الذي يبدو متوقعاً من السرعات الجزيئية العالية. وإضافة الى ذلك، فنجد أن الغاز الأخف (الذي وزنه الجزيئي صغير) ينتشر عبر حيز معين أسرع من الغاز الأثقل وذلك بسبب أن الجذر التربيعي لمتوسط سرعة الغاز الخفيف تكون أكبر من سرعة الغاز الثقيل، شكل (٦٨ و ٧٨) يشرح ذلك.

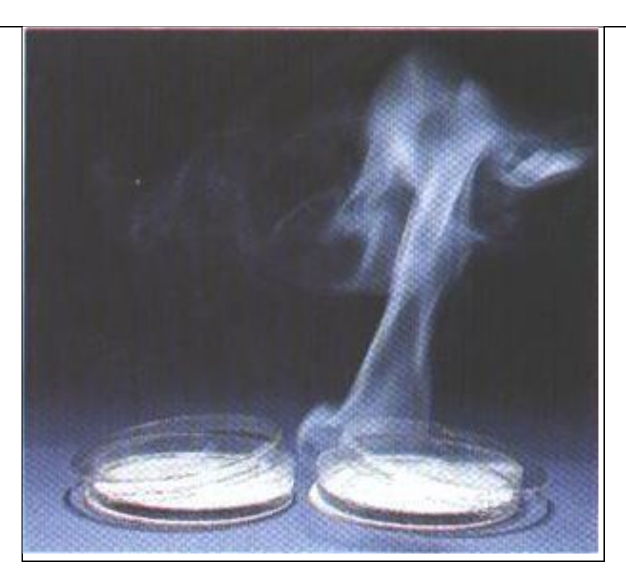


Fig. 86 : NH_3 gas (left) and HCl gas (right) escape from concentrated aqueous solutions. The white smoke (solid NH_4Cl) shows where the gases mix and react $NH_3(g) + HCl\,(g) \longrightarrow NH_4Cl$



Fig. 87 : A demonstration of gas diffusion. NH_3 gas (from a bottle containing aqueous ammonia) combines with HCl gas (from a bottle containing hydrochloric acid) to form solid NH_4Cl. Because NH_3 is lighter and therefore diffuses faster, solid NH_4Cl first appears neared the HCl bottle (on the right).

وجزيئات الغاز تتحرك بسرعة كبيرة جداً، لكن يجب أن يؤخذ بعين الإعتبار أن متوسط المسافة التي يقطعها أي جزيء بين تصادمين، صغيراً جداً، وبذلك، فإن الإنتشار فيفراغ سوف يحدث بسرعة أكبر بكثير من الإنتشار في غاز آخر. إذ أن المعدلات النسبية لا نتشار غازين في ثالث (أو في فراغ) تعتمد على طبيعة الغازين المعنيين.

تـدفـق الـغـازات (الإنـبـجـاس)
Gas Effusion

التدفق هو عملية مرور غاز (تحركه وتمدده) وتسربه تحت الضغط ، من فتحة صغيرة جداً (ثقب ضيق) أو خلال أنابيب ضيقة جداً أو مادة مسامية في جدار الوعاء الذي يحويهذا الغاز، من منطقة ذات ضغط مرتفع الى منطقة ذات ضغط أقل على جانبي المادة المسامية.

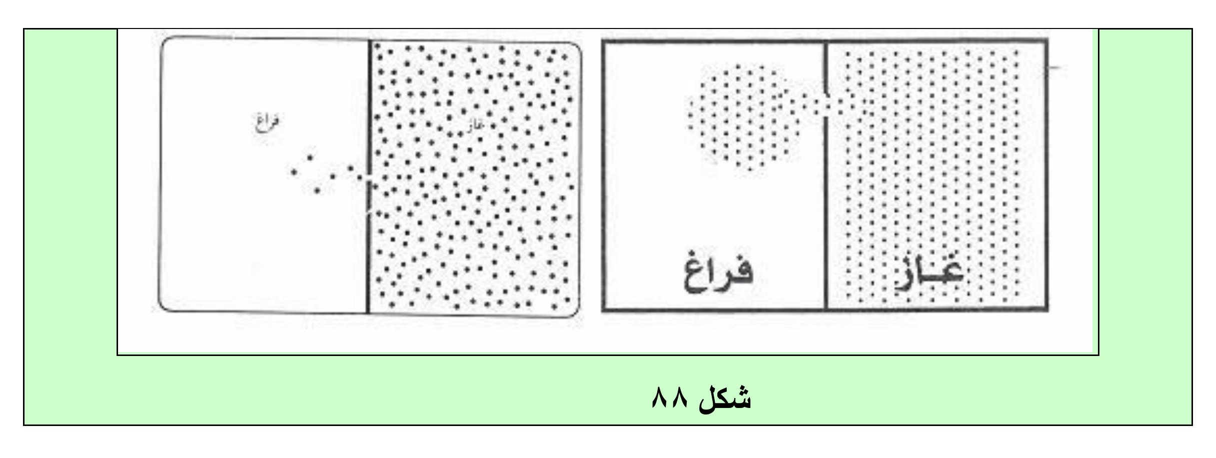
التدفق (Effusion) هو العملية التي تمكن أحد الغازات الذي يكون تحت ضغط ما بالهروب

كما أن التدفق يمثل العملية التي فيها جزيئات الغاز تهرب بدون تصادمات خلال فتحة صغيرة جداً الى الفراغ.

Effusion is a process in which gas molecules escape without collisions through a tiny hole into a vacuum is called effusion

وإذا كان ذلك الثقب في أحد جوانب الوعاء الحاوي صغيراً لدرجة كافية (يجب أن يكون قطر الثقب صغيراً بالمقارنة بمتوسط الممر الحر للغاز) فإن الجزيء المنطلق نحو الإصطدام بجدار الإناء الحاوي سوف يلاقي فرصة الخروج عبر الثقب الى الغاز الموجود في الخارج.

والأشكال (٨٨ - ٩٠) يوضح تدفق أحد الغازات في الفراغ.



شكل ٨٨

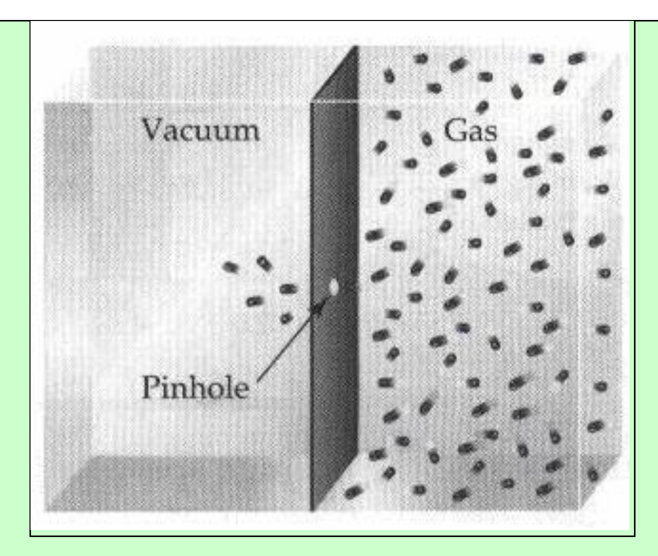


Fig. 89 : Effusion is the escape of a gas through a pinhole without molecular collisions.

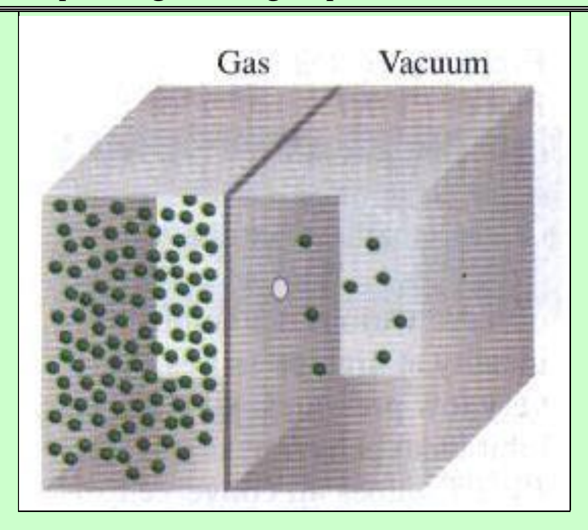


Fig. 90 : Gas effusion. Gas molecules move from a high-pressure region (left) to a low-pressure one through a pinhole

يبين الشكل (٨٨ – ٩٠) اندفاق الغاز من فتحة ضيقة في جدار الوعاء الحاوي. وهو احتمال استنبطه جراهام بالنسبة لجزيئات تصطدم بجدران الوعاء الحاوي. وقد أعلن بأن معدل تسرب الغاز خلال فتحة ضيقة، يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لوزنه الجزيئي، أو يتناسب طردياً مع سرعة جزيئاته طبقاً للنظرية الحركية.

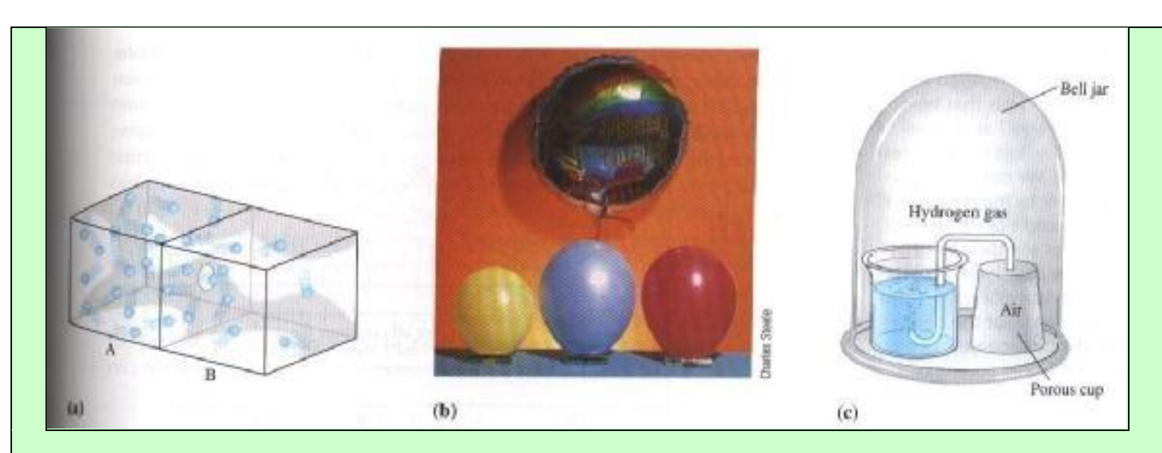


Fig. 91 : Effusion of gases.

a) A molecular interpretation of effusion. Molecules are in constant motion; occasionally they strike the opening and escape.

b) Latex balloons were filled with the same volume of He (yellow), N_2 (blue) and O_2 (red). Lighter molecules, such as He, effuse through the tiny pores of the latex balloons more rapidly than does N_2 or O_2. The silver party balloon is made of a metal-coated polymer with pores that are too small to allow rapid He effusion.

c) If a bell jar full of hydrogen is brought down over a porous cup full of air, rapidly moving hydrogen effuses into the cup faster than the oxygen and nitrogen in the air can effuse out of the cup. This causes an increase in pressure in the cup sufficient to produce bubbles in the water in the beaker.

وظاهرة التدفق هذه مسؤولة عن انكماش بالون الأطفال المملوء بغاز الهيليوم (شكل ١٩)، حيث يمكن للغاز وهو مكون من ذرات He صغيرة جداً أن يتدفق خلال المسامات الصغيرة جداً الموجودة في مادة المطاط الرقيق المصنوع منها البالون. ولو كان مملوءاً بالهواء لكان تسربه أكثر بطئاً من غاز الهيليوم.

ويعتبر معدل انبجاس غاز(تدفقه)، تحت ظروف قياسية من الخواص المميزة للغاز.ونظراً لأنه من الصعب نظرياً وعملياً أن نتعامل مع القيم المطلقة لمعدلات الإنبجاس (التدفق) من خلال ثقب ذي أبعاد محددة لذلك اكتفي باستخدام المعدلات النسبية لا نبجاس الغازات.

وبالرغم من أن التدفق يختلف عن الإنتشار في طبيعته إلا أن معدل التدفق في الغازات يعطى أيضاً بقانون جراهام للإنتشار مثلما هو الحال بالنسبة للإنتشار فإننا نرى عند درجة الحرارة المعينة، أن الغازات الخفيفة تتدفق أسرع من الغازات الثقيلة.**ومعدل التدفق** (effusion rate of) عبارة عن عدد الجزيئات المارة خلال ثقب مسامي في زمن معطى.

The rate of effusion is the number of molecules passing through a porous hole in a given time.

$$\frac{r_1}{Mw_1} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{Mw_2}{r_2}}$$

The longer the time it takes, the slower is the rate of

وقد درس العالم الكيميائي البريطاني (توماس جراهام Thomas Graham) في عام ١٨٢٩م معدلات التدفق للغاز المختلفة وأجرى قياسات على الإنبجاس النسبي لعدد كبير من الغازات، ووجد أنه عندما تكون هذه الغازات تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة (ثبوت درجة الحرارة وثبوت فرق الضغط) **فإن معدل تدفقها من فتحة صغيرة في الجدار يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للكثافة لهذه الغازات**

$$\left(\frac{Rate_1}{Rate_2}\right) = \left(\sqrt{\frac{d_2}{d_1}}\right)$$

وهذا ما يسمى بقانون جراهام. ولقد نتجت هذه العلاقة عندما قيست سرعات الإنبجاس بدلالة حجم الغاز المنبجس في الثانية تحت درجة حرارة معينة وضغط معين **وينص قانون جراهام للإنتشار أو التدفق على :**

" أن معدل انتشار غاز ما يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافته وذلك عند درجة حرارة معينة"

وعند ضغط ثابت فإن :

$$r \,\alpha\, \sqrt{\frac{1}{d}}$$

حيث r : معدل انتشار الغاز. وهذا ما يعرف بقانون جراهام للإنتشار.

وإذا افترضنا معدلين للإنتشار r_1, r_2 ذاتي كثافة d_1, d_2 على الترتيب فإن :

$$r_1 \,\alpha\, \sqrt{\frac{1}{d_1}} \Rightarrow r_1 = K\sqrt{\frac{1}{d_1}}$$

$$r_2 \,\alpha\, \sqrt{\frac{1}{d_2}} \Rightarrow r_2 = K\sqrt{\frac{1}{d_2}}$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{K\sqrt{\frac{1}{d_1}}}{K\sqrt{\frac{1}{d_2}}} \Rightarrow \sqrt{\frac{\frac{1}{d_1}}{\frac{1}{d_2}}} = \sqrt{\frac{1}{d_1} \times \frac{d_2}{1}}$$

$$\Rightarrow \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\bar{u}_1^2}{\bar{u}_2^2}} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

ومن العلاقة :

$$P\,Mw = \frac{m}{V} RT$$

$$P\,Mw = d\,R\,T$$

نلاحظ أن الكثافة تتناسب طردياً مع الوزن الجزيئي :

$$d \,\alpha\, Mw$$

لذلك :

$$r_1 \,\alpha\, \sqrt{\frac{1}{Mw_1}} \Rightarrow r_1 = K\sqrt{\frac{1}{Mw_1}}$$

$$r_2 \,\alpha\, \sqrt{\frac{1}{Mw_2}} \Rightarrow r_2 = K\sqrt{\frac{1}{Mw_2}}$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{K\sqrt{\frac{1}{Mw_1}}}{K\sqrt{\frac{1}{Mw_2}}} \Rightarrow \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\frac{1}{Mw_1}}{\frac{1}{Mw_2}}}$$

$$\Rightarrow \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\bar{u}^2}{\bar{u}^2}} = \sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}$$

ملاحظة

وطبقاً لفرض أفوجادرو تتناسب كثافة الغاز تناسباً طردياً مع وزنه الجزيئي فإن السرعة

[illegible]

$$\left(\frac{Rate_1}{Rate_2} = \sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}\right)$$

وإذا أخذنا في الإعتبار الزمن اللازم للتدفق (t) فيمكن أن نكتب العلاقة لتدفق الغازات كالآتي :

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\text{rate of effusion 1}}{\text{rate of effusion 2}} = \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{\bar{u}^2}{\bar{u}^2}} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}$$

ويصعب عملياً مقارنة المعدلات النسبية لانتشار غازين عند نفس الظروف من درجة الحرارة والضغط. ولكن من الأسهل مقارنة المعدلات النسبية لتدفق الغازين.

الحيود عن قـانـون جراهام :

وجد أن الحيود عن هذا القانون يحدث عند ضغوط عالية، حيث تتصادم الجزيئات عدة مرات مع بعضها البعض أثناء تسربها عبر الثقب. وبمقارنة لنتائج العملية مع تلك

المحسوبة من النظرية الحركية أوضحت اتفاقاً كبيراً عندما كان ضغط الغاز منخفضاً وأن حجم الثقب، الذي يحدث اندفاق الغاز خلاله صَغيرا. وعند الضغوط المنخفضة يكون متوسط الممر الحر للغاز كبيراً لدرجة كافية، وبذلك تكون إمكانية حدوث التصادم الجزيئي في منطقة الثقب أقل منها عند ضغوط أعلى. وبالمثل، فإنه إذا كان قطر الثقب كبيراً نسبياً، فإنه سوف يصبح للجزيئات فرصة أكبر للإصطدام مع بعضها البعض عند المرور عبر الثقب، وسوف لا تصبح الإفتراضات الأساسية قائمة. كما يفشل قانون جراهام أيضاً إذا كانت الثقوب كبيرة لدرجة كافية بحيث يسمح بتدفق هيدروديناميكي للغاز بقوة نحو الثقب (مثل انبثاق الماء) ولكن مادامت الجزيئات المعزولة عن بعضها البعض تتسرب عن طريق سيرها عبر الفتحة أثناء تحركها العشوائي خلال غاز مستقر، فإن الإفتراضات من النظرية الحركية الجزيئية سوف تنطبق.

الـتطبيـقـات الهـامـة لـقـانـون جرا هـام لـلإنـتـشا ر

الـتطبيـق الأول :

تعيين كثافة الغازات، وأوزانها الجزيئية، فإذا سمح لغازين(A, B) بالتدفق عند نفس الظروف من درجة الحرارة، والضغط، وذلك عبر نفس الفتحة، في تجربتين منفصلتين فإن:

$$\sqrt{\frac{Mw_B}{Mw_A}} = \frac{\text{معدل اندفاق الغاز } A}{\text{معدل اندفاق الغاز } B}$$

وعادة ما تجرى التجربة بالسماح لنفس الحجم من كل غاز بأن يتدفق، عند نفس الظروف من درجة الحرارة، والضغط، وملاحظة الزمن الذي يستغرقه كل غاز في الإندفاق .

وحيث أنه يمكن اعتبار الأزمنة بأنها تتناسب عكسياً مع معدلات الإندفاق فإن :

$$\sqrt{\frac{Mw_A}{Mw_B}} = \frac{t_A}{t_B}$$

حيث (t_A, t_B) الزمن الذي يستغرقه حجم معين من الغاز A, B لكي يتدفق.

وإذا عرف الوزن الجزيئي لأحد الغازين، فإنه يمكن حساب الوزن الجزيئي للغاز الآخر.

التطبيق الـثـاني :

ويشمل التطبيق الثاني للتدفق الغازي على الفصل الفيزيائي للغازات (فصل مخاليط الغازات عن بعضها) التي يصعب فصلها بطريقة أخرى، ومن ذلك فصل مخاليط النظائر المشعة (نظائر اليورانيوم) (يورانيوم ٥٣٢، يورانيوم ٨٣٢) لتحضير وقود الأفران الذرية نظراً لأهمية العنصر الأول وقابليته للإنشطار.

يحتوي خام اليورانيوم (الخام الأساسي يسمى بتشبلند (Pitchblende على نظير اليورانيوم $^{238}_{92}U$ بنسبة (99.28 %) وعلى نظير اليورانيوم الأهم وهو $^{235}_{92}U$ بنسبة (0.71 %). والنظير $^{238}_{92}U$ هو القابل للإنشطار النووي ويستخدم في محطات القوى النووية وفي الأسلحة النووية. ومن طرق فصل هذين النظيرين هو استخدام كميات كبيرة من غاز الفلور (F_2) للحصول على سادس فلوريد اليورانيوم UF_6. وعند السماح لغاز سادس فلوريد اليورانيوم بالإنتشار ببطء، فإنه نظراً للفرق في الوزن الجزيئي للنظيرين (الوزن الجزيئي لمركب $^{238}_{92}UF_6$ يساوي 352 بينما الوزن الجزيئي للمركب $^{235}_{92}UF_6$ هو 349) يكون معدل الإنتشار مختلفاً ويمكن فصل النظيرين بهذه الطريقة .

$$\frac{\text{rate of diffusion of } {}^{235}_{92}UF_6}{\text{rate of diffusion of } {}^{238}_{92}UF_6} = \sqrt{\frac{352}{349}} = 1.0043$$

أي أن معدل انتشار $^{235}_{92}UF_6$ يفوق معدل انتشار $^{238}_{92}UF_6$ بمقدار 1.0043 مرة.

وبالرغم من أن الفرق في الأوزان الجزيئية النسبية صغير (1.0043)، إلا أن تكرار عملية التدفق خلال حواجز منفذة (يقدر عددها بالآلاف) تحتوي على ثقوب صغيرة جداً،

يؤدي الى جعل الخليط غنياً في حالته النهائية بالفلوريد الطيار $^{235}UF_6$ القابل للإنشطار وبالتالي يمكن الحصول على وفرة جوهرية من النظير 235 المرغوب فيه.

وتعرف النظائر Isotopes بأنها عناصر تتحد في العدد الذري وتختلف في الوزن الذري وذلك بسبب الإختلاف في عدد النيوترونات بالنواة. **أما الأيزوبارات Isobars** فهي نظائر عناصر مختلفة تتحد في الوزن الذري وتختلف في العدد الذري مثل :

$^{115}_{50}Sn$ & $^{115}_{49}Sn$

التـطـبـيـق الـثـالـث

هناك تطبيق للتدفق الغازي في مجال الطب ، حيث تستبدل مخاليط الأكسجين، والهيليومبدلاً من الهواء العادي، وذلك للمساعدة على التخلص من الصعوبات المتعلقة بالتنفس. إذ أن المرضى يتنفسون بسهولة أكبر نظراً للمعدل الأكبر لا نتشار الهيليوم بالمقارنة بالنيتروجين الموجود في الهواء العادي.

تـطـبـيـقـات حـسـابـيـة عـلـى قـانـون جـراهـام لـلإنـتـشـار

مـثـال (٥٤١)

غاز تبلغ سرعة انتشاره 1.414 مرة مقارنة بسرعة انتشار غاز SO_2 عند الظروف القياسية.

فإذا علمت : (R = 0.0821 atm L/mol. K)، (الكتل الذرية : S = 32, O = 16)

أ) احسب الوزن الجزيئي

للغازب) احسب كثافة الغاز

الحل

أ) حساب الوزن الجزيئي للغاز المجهول Mw_X :

باتباع قانون جراهام للإنتشار :

$$\frac{r_X}{r_{SO_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{SO_2}}{Mw_X}}$$

$$1.414 = \sqrt{\frac{(32 + 2 \times 16)}{Mw_X}}$$

$$(1.414)^2 = \left(\sqrt{\frac{64}{Mw_X}}\right)^2$$

$$2 = \frac{64}{Mw_X} \Rightarrow Mw_X = \frac{64}{2} = 32 \text{ g/mol}$$

ب) حساب كثافة الغاز بتطبيق العلاقة :

$$P\, Mw_X = d_X\, R\, T$$

$$d_X = \frac{P\, Mw_X}{RT}$$

$$d_X = \frac{(1\text{atm}) \times (32 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L atm/Kmol})\,(273\text{K})}$$

$$d_X = 1.43 \text{ g/L}$$

مثال (١٤١)

تدفق غاز A خلال ثقب ضيق في زمن قدره 1.44 min وتحت نفس الظروف تدفق حجم مماثل من غاز الأكسجين في زمن قدره 1.8 min احسب الكثافة النسبية للغاز (A) ووزنه الجزيئي.

الحل

حيث أن زمن تسرب الغاز الأول (A) أقل من زمن تسرب الأكسجين، فإن كثافة الغاز A أقل من كثافة الأكسجين.

$$\frac{r_1}{r_2}=\frac{c_1}{c_2}=\frac{t_2}{t_1}=\sqrt{\frac{d_2}{d_1}}=\sqrt{\frac{Mw_2}{Mw_1}}$$

$$\left(\frac{t_A}{t_{O_2}}\right)^2=\left(\sqrt{\frac{Mw_A}{Mw_{O_2}}}\right)^2$$

$$\left(\frac{1.44}{1.8}\right)^2=\frac{Mw_A}{16}$$

$$\frac{2.0736}{3.24}=\frac{Mw_A}{16}$$

$$\Rightarrow\ Mw_A=\frac{16\times 2.0736}{3.24}=10.24\text{g/mol}$$

مثال (٧٤١)

قارن بين كل من غازي الهيدروجين (H_2) والأكسجين (O_2) من ناحية سرعة الإنتشار؟

علماً بأن : (MwO_2 = 32 g/mol, MwH_2 = 2 g/mol)

الحل

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}}=\sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{M_{H_2}}}=\sqrt{\frac{32}{2}}=\sqrt{16}=4$$

$$r_{H_2}=4\,r_{O_2}$$

أي أن الهيدروجين أسرع انتشاراً من الأكسجين أربع مرات عند نفس الظروف.

مثال (١٤٨)

احسب الوزن الجزيئي لغاز ينتشر (ينساب) بسرعة 1.14 مرة أسرع من غاز الأكسجين.

(الوزن الذري للأكسجين = 16).

الحل

$$\frac{r_X}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{Mw_X}}$$

$$1.14 = \sqrt{\frac{32}{Mw_X}}$$

$$(1.14)^2 = \left(\sqrt{\frac{32}{Mw_X}}\right)^2 \Rightarrow 1.2996 = \frac{32}{Mw_X}$$

$$Mw_X = \frac{32}{1.2996} = 24.62 \text{ g/mol}$$

مثال (١٤٩)

قارن بين غازي ثاني أكسيد النيتروجين و أول أكسيد النيتروجين من حيث سرعة الإنتشار

(الأوزان الذرية : N = 14, O = 16).

الحل

$$\frac{r_{NO}}{r_{NO_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{NO_2}}{Mw_{NO}}}$$

$$\frac{r_{NO}}{r_{NO_2}} = \sqrt{\frac{(14 + 2 \times 16)}{(14 + 16)}} = \sqrt{\frac{46}{30}} = 1.24$$

أي أن أول أكسيد النيتروجين أسرع من ثاني أكسيد النيتروجين بمقدار 1.24 مرة.

مثال (٠٥١)

لديك غازان HBr (Mw = 81) وغاز CH_4 (Mw = 16)، يتسرب غاز HBr خلال فتحة صغيرة بمعدل 4 ml/S، فما معدل تسرب CH_4 خلال الفتحة؟

الحل

$$\frac{r_{CH_4}}{r_{HBr}} = \sqrt{\frac{Mw_{HBr}}{Mw_{CH_4}}}$$

$$= \sqrt{\frac{81}{16}} = 2.25$$

$$\frac{r_{CH_4}}{4} = 2.25 \Rightarrow r_{CH_4} = 2.25 \times 4 = 9 \text{ ml/s}$$

مثال (١٥١)

احسب الوزن الجزيئي لغاز إذا كان معدل انتشاره يساوي 4.69 مرة أسرع من انتشار غاز CO_2 (الكتل الذرية) : (C = 12, O = 16).

الحل

$$\frac{r_X}{r_{CO_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{CO_2}}{Mw_X}}$$

$$4.69 = \sqrt{\frac{44}{Mw_X}}$$

$$(4.69)^2 = \left(\sqrt{\frac{44}{Mw_X}}\right)^2$$

$$21.9961 = \frac{44}{Mw_X} \Rightarrow Mw_X = \frac{44}{21.9961} = 2 \text{ g/mol}$$

والغاز الذي وزنه الجزيئي (2) هو غاز الهيدروجين.

مـثـال (٢٥١) إذا كان الوزن الجزيئي للغازبين معدل انتشار A (A) هو ضعف الوزن الجزيئي للغاز (B) فأوجد النسبة الى B

الحـل

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{Mw_B}{Mw_A}} = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{r_A}{r_B} = 0.707$$

مـثـال (٣٥١)

يحتاج مقدار من الغاز X لأن ينتشر خلال فتحة ضيقة زمن مقداره 112.25S، والزمن اللازم لانتشار نفس المقدار من O_2 هو 84.7S، احسب الوزن الجزيئي للغاز.

(الوزن الذري للأكسجين = 16).

الحـل

$$\frac{r_X}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{Mw_X}} \Rightarrow \frac{t_X}{t_{O_2}} = \sqrt{\frac{Mw_X}{Mw_{O_2}}}$$

حيث أن السرعة تتناسب مع الزمن عكسياً، وبالتالي :

$$\frac{t_X}{t_{O_2}} = \sqrt{\frac{Mw_X}{Mw_{O_2}}}$$

$$\frac{112.5}{84.7} = \sqrt{\frac{Mw_X}{32}}$$

$$\left(\frac{112.5}{84.7}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{Mw_X}{32}}\right)^2$$

$$\frac{12656.25}{7174.09} = \frac{Mw_X}{32} \Rightarrow Mw_X = \frac{12656.25}{7174.09} \times 32 = 56.45\ g/mol$$

مثـال (٤٥١)

في الأحوال القياسية لتر واحد من الأكسجين يزن 1.44 g، بينما لتر واحد من الهيدروجين يزن (0.09 g)، أي الغازين سينتشر أسرع؟ احسب كم مرة يكون أسرع.

الحـل

نحسب أولاً الكثافة لكل غاز كما يلي :

$$d_{H_2} = \frac{m}{V} = \frac{0.09}{1} = 0.09 \text{ g/L}$$

$$d_{O_2} = \frac{m}{V} = \frac{1.44}{1} = 1.44 \text{ g/L}$$

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{d_{O_2}}{d_{H_2}}}$$

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{1.44}{0.09}} = 4$$

غاز الـ (H_2) ينتشر بسرعة أكبر من (O_2) بأربع مرات.

مثـال (٥٥١) تم تجميع (0.1 mol) من غاز مثالي فوق الماء في إناء حجمه 2.5 L، حتى بلغ الضغط 745 torr، فإذا علمت أن سرعة انتشار الغاز تساوي (% 93.5) من سرعة انتشار غاز

(N_2) عند نفس الظروف فأوجد الوزن الجزيئي للغاز (N = 14).

الحـل

نفرض أن سرعة انتشار الغاز (g) هي r_g ، وسرعة انتشار غاز (N_2) هي rN_2

ومن السؤال فإن :

$$r_{(g)} = 0.935\ r_{N_2}$$

$$0.935 = \frac{r_{(g)}}{r_{N_2}} = \sqrt{\frac{Mw_{N_2}}{Mw_{(g)}}}$$

$$0.935 = \sqrt{\frac{Mw_{N_2}}{Mw_{(g)}}}$$

$$0.935 = \sqrt{\frac{(2 \times 14)}{Mw_{(g)}}}$$

$$(0.935)^2 = \left(\sqrt{\frac{(2 \times 14)}{Mw_{(g)}}}\right)^2$$

$$0.874225 = \frac{28}{Mw_{(g)}}$$

$$Mw_{(g)} = \frac{28}{0.874225} = 32\ g/mol$$

مثال (٦٥١) الزمن اللازم لانتشار حجم معين من غاز مجهول من خلال فتحة صغيرة يساوي 112.2 s، الزمن اللازم لانتشار نفس الحجم من غاز الأكسجين 84.7 s، احسب الوزن الجزيئي للغاز المجهول.

الحل

بتطبيق العلاقة التالية :

$$\frac{t_{O_2}}{t_X} = \sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{Mw_X}}$$

$$\frac{84.7\ S}{112.2\ S} = \sqrt{\frac{32}{Mw_X}}$$

$$\left(\frac{84.7\ S}{112.2\ S}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{32}{Mw_X}}\right)^2$$

$$0.57 = Mw_X = \frac{32}{Mw_X}$$

$$\frac{32}{0.57} = 56.14\ g/mol$$

مـثـال (٧٥١)

احسب كثافة غاز عند الظروف القياسية (STP) إذا انتشر حجم معلوم منه خلال جهاز في 5.00 min وإذا انتشر نفس الحجم من غاز الأكسجين عند نفس درجة الحرارة والضغط من خلال نفس الجهاز في زمن قدره 6.30 min (علماً بأن الكتلة الذرية (O = 16)

الحـل

$$\frac{t_{O_2}}{t_X} = \sqrt{\frac{Mw_{O_2}}{Mw_X}}$$

$$\frac{6.30}{5} = \sqrt{\frac{32}{Mw_X}}$$

$$\left(\frac{6.30}{5}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{32}{Mw_X}}\right)^2$$

$$1.5876 = \frac{32}{Mw_X} \Rightarrow Mw_X = \frac{32}{1.5876} = 20.16\ g/mol$$

وبالتعويض بقيمة الوزن الجزيئي في العلاقة التالية نحصل على كثافة الغاز :

$PMw = d_x RT$

$$d_x = \frac{P\,Mw}{RT}$$

$$d_x = \frac{1\,atm \times 20.16\ g/mol}{(0.0821\ L.atm/\ K.\ mol) \times (273\ K)}$$

$d_x = 0.899$ g/L

مثال (٨٥١)

تبلغ كثافة غاز النيتروجين 0.572 g/L عند درجة حرارة 25 °C وضغط 0.500 atm

ويبلغ معدل انتشار غاز النيتروجين N_2 من خلال ثقب 9.50 ml/S (الكتلة الذرية للنيتروجين = 14).

أ) ما كثافة عينة من غاز ينتشر بمعدل 6.28 ml/S من خلال نفس الثقب تحت نفس الظروف

ب) ما الوزن الجزيئي لهذا الغاز؟

الحل

أ) لحساب كثافة الغاز d_X نطبق العلاقة التالية :

$$\frac{t_{N_2}}{t_x} = \sqrt{\frac{d_{N_2}}{d_x}}$$

$$\left(\frac{9.50}{6.28}\right)^2 = \left(\sqrt{\frac{0.572}{d_x}}\right)^2$$

$$2.29 = \frac{0.572}{dx} \Rightarrow dx = \frac{0.527}{2.29} = 0.250\ g/L$$

ب) حساب الوزن الجزيئي للغاز بتطبيق العلاقة :

$$P\,Mw_x = d\,R\,T$$

$$Mw_x = \frac{d_x R\,T}{P}$$

$$Mw_x = \frac{(0.25\ g/L)\times(0.0821\ L\ atm/Kmol)\times(298K)}{(0.500\ atm)}$$

$Mw_x = 12.2$ g/mol

مـثـال (٩٥١)

أوجد الوزن الجزيئي لغاز ينساب بسرعة 3.1 مرة أسرع من غاز F_2 (الكتلة الذرية للفلور = 9).

الحـل

ج) 4 g/mol

مـثـال (٠٦١)

احسب الوزن الجزيئي لغاز ينساب بسرعة 0.323 أقل من سرعة انسياب غاز الهيليوم. (الوزن الذري للهيليوم = 4).

الحـل

ج) 38.13 g/mol

الحالة السائلة Liquid state

السوائل

تجاذب جزيئات المادة في الحالة السائلة تكون أكثر منها في الحالة الغازية وأقل منها في الحالة الصلبة لذلك تكون حركة جزيئات السائل حركة محدودة ولذا فأن حجم السائل يكون ثابتا ولكن يتغير شكل السائل طبقا للأناء المحتوي عليه .. ولذا فهي تأخذ شكل الإناء الذي توضع فيه ولكن لها سطح يحدد نهاية حجمها وجزيئات السائل قريبة من بعضها البعض ولكن ذلك لا يحول دون تحركها . وعند تسخين السوائل تزداد طاقة الحركة لجزيئاتها وتقل الطاقة بالتبريد حتي تقترب الجزيئات من بعضها وتقل قدرتها علي الحركة حتى تصل إلى تجمد السائل حيث تفقد الجزيئات قدرتها علي الحركة وتكون المسافة بين الجزيئات أصغر ما يمكن والجاذبية بينهما أقوي ما يمكن وهناك ثلاث طرق لتحرك الجزيئات وهي:-

1- **حركة تسبب إنتقال الجزئ من مكان إلى آخر (حركة أنتقالية)**
2- **حركة يدور فيها الجزئ حول نفسه (حركة دورأنية - محورية)**
3- **حركة تسبب ذبذبة أو إهتزاز الجزئ (حركة اهتزازية)**

ففي الحالة الغازية يستطيع الجزئ أن يتحرك بالثلاث طرق السالفة وأما في السوائل فتقل الحركة الإنتقالية كثيرا وفي الحالة الصلبة تتحرك الجزيئات بالحركة الإهتزازية. "تتأثر السوائل بالضغط والحرارة بدرجة أقل كثيرا عنها في الحالة الغازية "

وقرب الجزيئات في الحالة السائلة من بعضها البعض يجعل كثافة السوائل أكبر من الغازات كما يقلل من قابليتها للضغط. فكثافة المادة السائلة تكون أكبر مئات بل آلاف المرات عن كثافة نفس المادة وهي في الحالة الغازية فيشغل جرام واحد من بخار الماء عند درجة 100 ْم وضغط 1 جو حجما يسأوي 1671 مليلتر بينما يقل هذا الحجم عند تحول هذا الجرام إلى ماء (الحالة السائلة) عند نفس درجة الحرارة والضغط إلى 1.043 مل وهذا يدل على أن كثافة السائل قد ازدادت 1600 مرة عن نفس المادة وهي ي الحالة الغازية وقوة الجذب للجزيئات في الحالة السائلة تحول دون سرعة أنتشار الجزيئات ولا تستطيع جزيئات السائل الأنفصال عن بعضها إلا إذا توفرت طاقة كافية للتغلب علي هذه القوة ...وهذا هو السبب في أن السوائل لها حجم معين وتقدر قوى الجذب بينها بحوإلى 1000 جو مما يجعل أثر الضغط الخارجي عليها تقريبا معدوم....

وللمادة في الحالة السائلة (السوائل) خواص مميزة منها :-

1- التبخر والضغط البخاري Evaporation and vapor pressure

كما سبق ذكره فأن جزيئات السائل في حركة دائمة في جميع الإتجاهات ويستدل علي ذلك بملاحظة المواد العالقة والدقائق الغروية الموجودة في السائل التي تتحرك في خطوط مستقيمة في جميع الاتجاهات وذلك نتيجة للصدمات المتتالية التي تتأثر بها هذه الدقائق من حركة الجزيئات وتسمى هذه الظاهرة بالحركة البراونية Prownian movement.

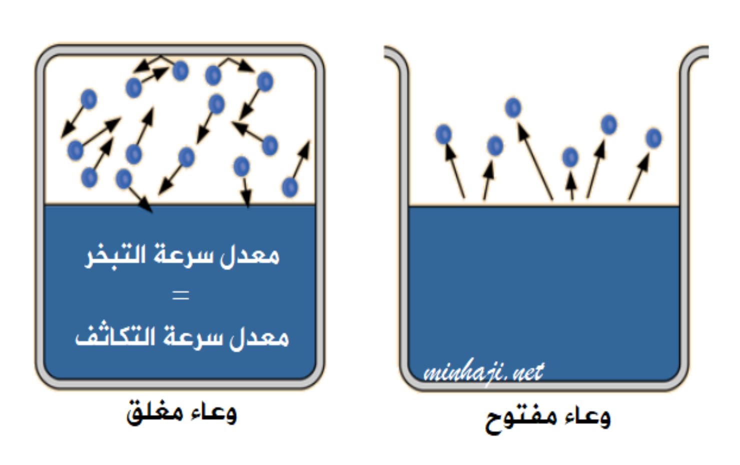
وجزيئات السائل ليست متساوية في طاقة حركتها لذا فأن سرعة حركة بعض الجزيئات يكون أسرع من سرعة الجزيئات العامة ولذا فتستطيع بعض الجزيئات التغلب على قوى الجذب وتترك سطح السائل متحولة إلى الحالة الغازية وتسمي هذه الظاهرة بالتبخر Evaporation .

ولما كانت الجزيئات الهاربة علي هيئة بخار هي الجزيئات ذات الطاقة الحركية الكبيرة فأن طاقة الحركة للجزيئات المتبقية تقل تدريجيا مما يؤدي إلى هبوط درجة الحرارة للسائل إلا إذا اكتسب حرارة من مصدر خارجي وتزداد عملية التبخر بارتفاع درجة الحرارة أو بإمرار تيار من الهواء ليطرد جزيئات البخار من فوق سطح السائل.

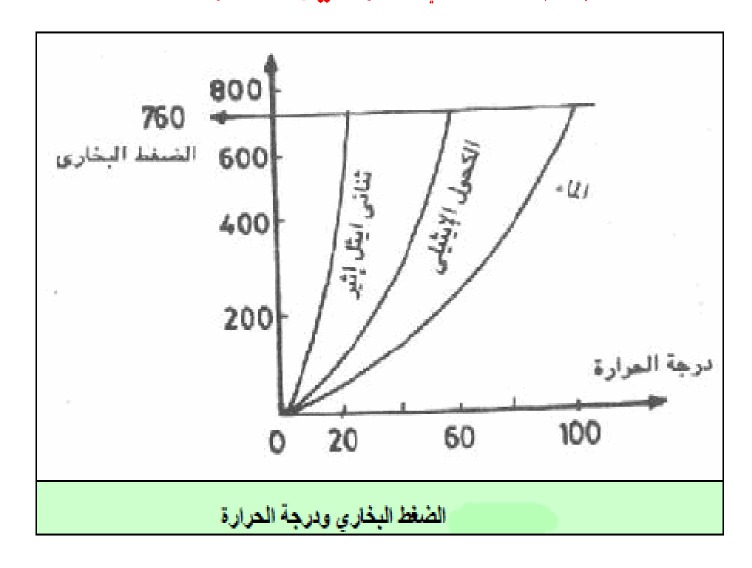
وإذا حدث التبخير فى حيز مغلق فتتجمع الجزيئات المتبخرة فوق سطح السائل ولا يمكنها الإنتشار حيث تبقى محبوسة فى الفراغ فوق سطح السائل فأن الجزيئات التى تحولت إلى غاز تحدث ضغطا خاصا على جدرأن الوعاء يسمى بالضغط البخارى Vapour Pressure .ويحدث أن بعض جزيئات البخار تفقد بعض طاقتها فتتكثف إلى سائل مرة أخرى أو تحدث حالات إتزان بين الجزيئات السائلة والغازية ويسمى ذلك بالإتزان الديناميكى Dynamic .Equilibrium

حيث يتساوى عندها سرعة البخر وسرعة التكثيف ويعرف البخار فوق سطح السائل بأنه مشبع Saturated ويسمى الضغط الناتج عن البخار المشبع وهو فى حالة إتزأن مع السائل بضغط البخار المشبع أو عندما يصبح عدد الجزيئات المنفصلة من سطح السائل مساوية لتلك المكثفة.

وعندما ترتفع درجة الحرارة يزداد بخر السائل حتى يصل إلى حالة إتزان جديدة خاصة بدرجة الحرارة الجديدة ومن ثم يزداد تبعا لذلك ضغط البخار المشبع. أى أن لكل درجة حرارة ضغط بخار مشبع خاص بها وكلما ارتفعت درجة حرارة السائل كلما زاد ضغط البخار المشبع.



ويوضح الرسم التالى العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة لعدد من السوائل



الضغط البخاري ودرجة الحرارة

****

الغليان Boiling

عندما يصبح ضغط البخار المشبع مسأويا للضغط الواقع علي السائل يبدأ السائل في الغليان متحولا من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية ـ ويتميز الغليان عن التبخر بأن الغليأن لا يصبح مجرد ظاهرة سطحية وأنه يحدث عند درجة حرارة ثابته لا تتغير طالما ثبت الضغط الواقع علي السائل حتي يتم تحويل السائل إلى بخار. وتستهلك الطاقة الحرارية المعطاة للسائل في إتمام هذا التحول ..وتسمى الحرارة اللازمة لتحويل جرام واحد من الماء إلى بخار تحت ضغط ثابت بالحرارة الكامنة للتبخير. وهي بالنسبه للماء 539 سعرا. ويمكن تعريف درجة غليان سائل ما بأنها تلك الدرجة التي عندها يصبح الضغط البخاري للسائل مساويا للضغط الجوي .. ومن ثم فإن درجة غليان السائل ترتفع أو تنخفض عن معدلها تبعا لارتفاع أو إنخفاض الضغط الجوي الواقع علي السائل.

الحرارة الكامنة للتصعيد Latent heat of Vaporation

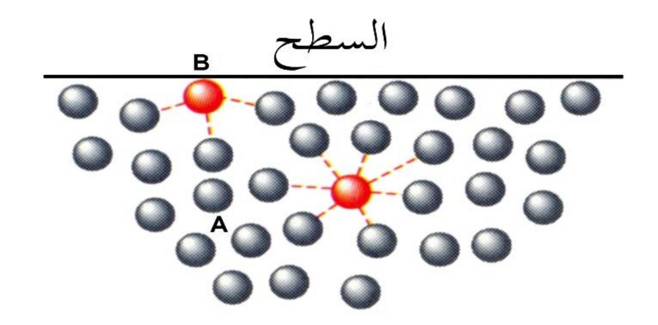
لجزيئات البخار في حالة الإتزان طاقة حركة أكبر من جزيئات السائل أى أن عملية التبخر يصحبها امتصاص طاقة وتعرف كمية الحرارة اللازمة لتبخر جرام واحد من السائل بالحرارة الكامنة للتصعيد وتقاس عادة عند درجة الغليان العادية للسائل وهي للماء 539 سعر للجرام.

وتعرف كمية الحرارة اللازمة لتبخير جرام جزيئي من السائل بالحرارة الكامنة الجزئية للتصعيد Molar heat of Vaporation.

****

التوتر السطحى Surface tension

تخضع جزيئات السوائل لعوامل قوى جذب ولما كات هذه القوى تختلف تبعا لإختلاف وضع الجزيئات. إذا تصورنا أحد الجزيئات A داخل السائل تجده محاطا بجزيئات من جميع الجهات

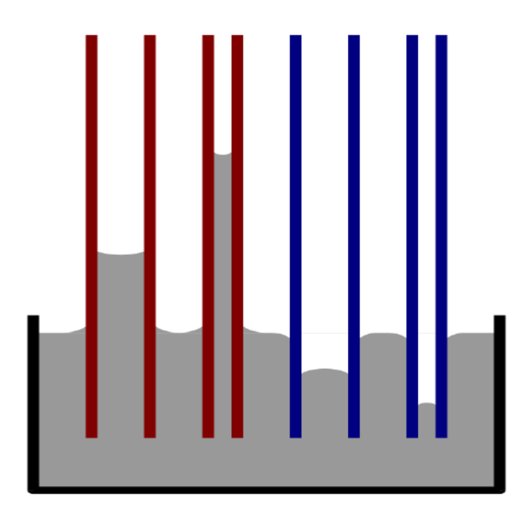


وتؤثر عليه قوى الجذب بالتساوى بينما يقع الجزئ B علي السطح تحت تأثير قوي الجذب للداخل فقط . لذلك فإن سطح السائل ينكمش إلى أصغر مساحة ممكنة. وتعرف هذه الظاهرة بالتوتر السطحي وهي تفسر كثيرا من خواص السوائل مثل اتخاذ قطرات السائل دائما الشكل الكوري . وإرتفاع السوائل في الأنابيب الشعرية. كما نجد أن بعض السوائل تبلل الزجاج مثل الماء والكحول بينما البعض الآخر لا يبلله مثل الزئبق ويتوقف هذا علي مقدار قوي التجاذب بين جزئيات السائل ونفسها قوي التماسك " Cohesive Forces " وبين جزيئات السائل والمادة الصلبه مثل الزجاج الذي يلامسها " Adhesive Forces " ففي حالة السوائل التي تبلل الزجاج تكون قوي الاتصاق أكبر من قوي التماسك فيكون السائل مشدودا لسطح السائل ويأخذ الشكل المقعر "Concave" وتكون زاوية التماس (contact angle) صغيرة ويمكن اعتبارها صفرا. أما في حالة الزئبق فتكون قوي الالتصاق أقل من قوي التماسك ويكون سطح السائل محدب (convex) وتكون زاوية التماس 180° تقريبا.



وعند غمس أنبوبة شعرية في سائل يبلل الزجاج مثل الماء فإن السائل يكون غشاء رقيقا منه علي الجدران الداخلية للأنبونة مما يؤدي إلى زيادة سطح. وحيث أن قوة التوتر السطحي تعمل علي تقليل مساحة هذا السطح إلى أصغر حد ممكن فإن الطريقة الوحيدة إلى ذلك هو أن يرتفع السائل داخل الأنبوبة ويستمر في الصعود إلى أن تتسأوي قوة الشد إلى أعلى المؤثرة في محيط الأنبوبة مع القوة الناتجة عن الجاذبية الأرضية التي تجذب عمود السائل إلى أسفل.

وبذلك يمكن تفسير ارتفاع الماء في الأنابيب الشعرية بأن الجزيئات الملاصقة لجدار الأنبوبة تعمل علي رفع السائل إلى أعلى حتي يصبح وزن عمود السائل مساويا لقوة الشد السطحي.



<u>اللزوجة Viscosity</u>

تختلف سرعة تدفق السوائل في الأنابيب فالماء أسرع من الجلسرين (الماء اقل لزوجة) و عند تدفق سائل في أنبوبة فإنه لا يتحرك كوحدة بسرعة واحدة بل يمكن اعتباره مكونا من عدة طبقات و تكون الطبقات الموجودة في منتصف الأنبوبة أكثرها سرعة و تسمي بالطبقات المتحركة Mobile Layers. وعلي ذلك تعرف اللزوجة بأنها مقاومة السائل للإنسياب (مقياس لسرعة سريان السائل بتأثير قوى معينة) حيث تبدي جميع السوائل مقاومة معينة للسريان، تختلف من سائل لآخر.

و تقل سرعة هذه الطبقات كلما اقتربت من جدار الأنبوبة و تسمي الطبقات الملاصقة للجدار بالطبقات الساكنة Stationary Layers و نتيجة لاختلاف سرعة هذه الطبقات ينتج نوع من الاحتكاك بين طبقات السائل يعمل علي المقاومة , و هذا الاحتكاك هو الذي يسمي اللزوجة

يرمز لمعامل اللزوجة η و يعرف بأنه القوة بالدَّاين علي السنتيمتر المربع اللازم لإحداث فرق في السرعة قدره 1سم / ثانية بين طبقتين متجاورتين و متوازيتين من السائل بينهما مسافة تساوى 1 سم

<u>قياس معامل اللزوجة :</u>

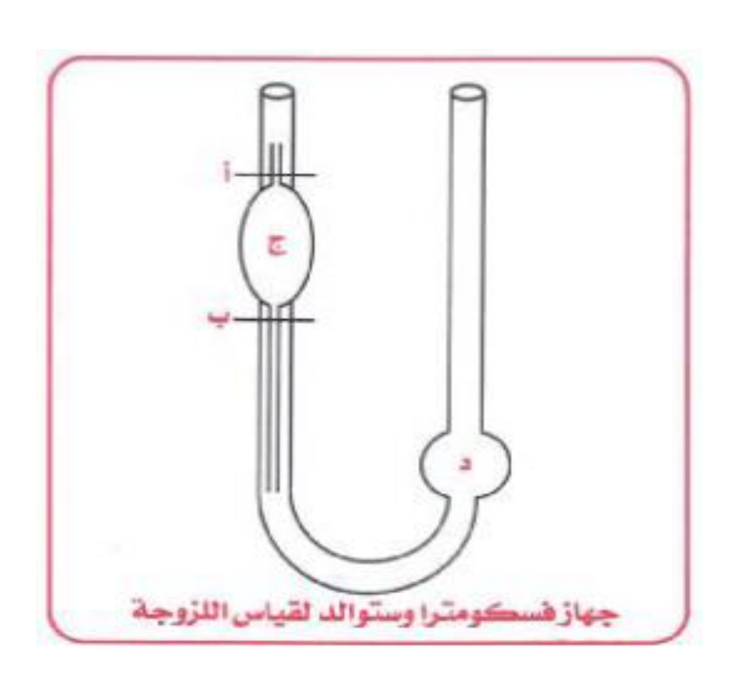
يمكن تعيين معامل اللزوجة η لسائل لقياس سرعة تتدفق السائل في انبوبة شعرية باستخدام معامل بواسيل (poiseuille)

$$\eta = \frac{\pi r^4 t P}{8 L V}$$

حيث :-

η: معامل (درجة) اللزوجة وينطق (إيتا) ووحدتها البواز (Poise) .
r: نصف قطر الأنبوبة بوحدة (cm).
t: الزمن اللازم لتدفق السائل بوحدة الثانية (sec).
P: الضغط الواقع على السائل.
L: طول الأنبوبة الشعرية بوحدة (cm).
V: حجم السائل المستخدم (بوحدة cm^3).

تقاس اللزوجة عادة بما يسمى باللزوجة النسبية وذلك بقياس زمن سريان حجم معين من سائلين مختلفين خلال أنبوبة شعرية، ثم نقارن زمن سريانها .ويمكن ايجادها عملياً باستخدام جهاز فيسكوميتر(استوالد) Ostwald Viscometer



جهاز فسكومترا وستوالد لقياس اللزوجة

❑ خطوات قياس اللزوجة النسبية لسائل باستخدام جهاز الفيسكومتر:
(1) توضع كمية مناسبة من السائل المراد ايجاد لزوجته في الإنتفاخ (د)
(2) يسحب السائل إلى الانتفاخ (ج)
(3) نحسب الزمن (t_1) الذي يستغرقه السائل للسريان من العلامة (أ) إلى العلامة (ب)

(4) يغسل الجهاز ثم تعاد التجربة مع سائل آخر ونحسب الزمن (t_2) له بنفس الخطوات السابقة.
(5) بمقارنة t_1 مع t_2 يمكن حساب معامل اللزوجة.

إذا كان لدينا سائلين مختلفين لهما نفس الحجم وكان معامل اللزوجة لهما (η_2 , η_1) وكان زمن تدفقهما (t_2 , t_1) فإن:

$$\eta_1 = \frac{\pi r^4 t_1 P_1}{8 L V}$$

$$\eta_2 = \frac{\pi r^4 t_2 P_2}{8 L V}$$

وبقسمة (η_1) على (η_2)

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\frac{\pi r^4 t_1 P_1}{8 L V}}{\frac{\pi r^4 t_2 P_2}{8 L V}}$$

$$\Rightarrow \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\cancel{\pi}\cancel{r}^4 t_1 P_1}{\cancel{8}\cancel{L}\cancel{V}} \times \frac{\cancel{8}\cancel{L}\cancel{V}}{\cancel{\pi}\cancel{r}^4 t_2 P_2}$$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1 P_1}{t_2 P_2}$$

وحيث أن الضغط يتناسب مع الكثافة (d)

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1\ t_1}{d_2\ t_2}$$

$$\eta_1 = \eta_2 \left(\frac{d_1\ t_1}{d_2\ t_2} \right)$$

$$\eta_2 = \eta_1 \left(\frac{d_2\ t_2}{d_1\ t_1} \right)$$

حيث:

η_1 / η_2 : اللزوجة النسبية ηrelative

η_1: اللزوجة المطلقة للسائل الأول

η_2: اللزوجة المطلقة للسائل الثاني

d_1: كثافة السائل الأول

d_2: كثافة السائل الثاني

t_1 : زمن السائل الأول

t_2 : زمن السائل الأول

(جميع عوامل الضغط P_1, P_2 ثابتة فيما عدا كثافة السائل d_1, d_2)

ويسمي المقدار $\frac{\eta 1}{\eta 2}$ باللزوجة النسبية وبمعرفة لزوجة الماء يمكن معرفة لزوجة السائل. أما مقلوب اللزوجة $\frac{1}{\eta}$ ويسمي بالسيولة Fluidity و يرمز له بالرمز (f) وهو مقياس لقابلية السائل للحركة و بإذابة مواد غير إلكتروليتية في الماء مثل الكحول او السكر و كذلك وجود مواد عالقة يؤدي إلي زيادة اللزوجة بينما تؤدي إذابة مواد الكترولتية بتركيز صغير إلي نقص اللزوجة .

ولقد وجد أن اللزوجة تقل بمقدار 2% تقريبا بإرتفاع درجة الحرارة درجة واحدة مئوية . و يعلل هذا التأثير بأن الحرارة تزيد من قابلية الجزيئات للحركة و قد يؤدي هذا إلي إنتقال جزيئات من طبقة إلي طبقة مجاورة مما يوضح أن اللزوجة يمكن اعتبارها دليل علي الترابط الجزيئي في السائل .

<u>المحاليل Solutions</u>

المحلول Solution مخلوط متجانس يتركب من مكونين علي الأقل مذيب (الماء الموجودة بوفرة) و مذاب (المادة الأقل) وبالرغم من تجانسه فهو مخلوط لأن تركيبه قابل للتغيير

فبزيادة أو قلة كمية ملح الطعام مثلا يمكن الحصول علي عدد لايحصي من محاليل ملح الطعام مع الماء ولكنها تامة التجانس ولو كانت الإذابة هنا تفاعل كيميائي لما أمكن الحصول علي هذا العدد من محاليل ملح الطعام أضف إلي ذلك سهولة إجراء فصل مكونات المخلوط دون الإستعانة بوسائل كيميائية فيكفي لذلك مجرد التقطير أو التقطير الجزئي أو التبخير مثلا .
قد يتبادر إلي الذهن أن المحاليل تتكون من مذاب صلب مع الماء كمذيب حقيقة أن هذه حالة أغلب المحاليل بل و أهمها ولكن ماذا تسمي الروائح العطرية (الكولونيا) .
لا شك أنها محاليل فيها كل من المذيب (كحول) و المذاب (زيت عطري) سائل وفي الحقيقة يمكن تقسيم المحاليل إلي تسعة أقسام :

(1) صلب في سائل (ملح الطعام و الماء)

(2) سائل في سائل (الدهون او الشموع في البنزين)

(3) غاز في سائل (المياه الغازية)

(4) صلب في صلب (جميع السبائك)

(5) سائل في صلب (انواع الجلي gels)

(6) غاز في صلب (الايدروجين في النيكل او البلاتين)

(7) صلب في غاز (الدخان)

(8) سائل في غاز (الضباب)

(9) غاز في غاز (الهواء الجوي)

ويعبر عن التركيز بالطرق الآتية:

أ- تركيز حجمى Volume Concentration

(1) عدد الجرامات الجزيئية في اللتر من المحلول و تسمي molarity و يسمي المحلول الذى يحتوي اللتر منه علي جرام جزئ واحد من المذاب بالمحلول الجزيئي الحجمي Molar Solution و يرمز له بالرمز M و المحلول الذى يحتوي اللتر منه علي 2 جرام جزئ يسمي 2M .... و هكذا .

(2) عدد الأوزان المكافئة بالجرامات (الجرام – مكافئ) الموجودة في اللتر من المحلول و تسمي بالعيارية Normality و يسمي المحلول الذى يحتوي اللتر منه علي جرام مكافئ واحد من المذاب بالمحلول العيارى Normal solution و يرمز له بالرمز Nو المحلول الذى يحتوي اللتر منه علي 2 جرام مكافئ يسمي 2N و الذي يحتوي اللتر منه علي $\frac{1}{10}$ جرام مكافئ يسمي 0.1 N أو $\frac{1}{10}$ عيارى .

ب- تركيز وزنى Weight concentration

1. عدد الجرامات الجزيئية في 1000 جرام من المذيب و يسمي Molality و يسمي المحلول الذي يحتوى 1000 جرام من المذيب جرام جزئ واحد بالمحلول الجزيئي الوزني Molal Solution .

2. **الكسر الجزيئي Mole Fraction**

و يعبر عن الكسر الجزيئي لمادة ما بأنه عد الجرامات الجزيئية Molas لهذه المادة مقسومة علي مجموع الجرامات الجزئية الموجودة في المحلول. أو هو النسبة بين عدد مولات أحد مكونات المحلول (n) إلى مجموع مولات كل مكوناته (n_t).

وبفرض أن لدينا ثلاث مواد (A,B,C) وعدد مولات هذه المواد (n_A, n_B, n_C) فإن الكسر المولي للمواد هو:

$$X_A = \frac{n_A}{n_t} \quad , \quad X_B = \frac{n_B}{n_t} \quad , \quad X_C = \frac{n_C}{n_t}$$

ومجموع هذه الكسور المولية يساوي دائماً الواحد الصحيح:

$$\sum X = 1$$

$$X_A + X_B + X_C$$

$$\frac{n_A}{n_t} + \frac{n_B}{n_t} + \frac{n_C}{n_t} = \frac{\cancel{n_t}}{\cancel{n_t}} = 1$$

3. ***النسبة المئوية بالوزن*** **و هي عدد الجرامات الموجودة في 100 جرام محلول أو**

$$\frac{\text{وزن المادة}}{\text{وزن المحلول}} \times 100$$

المحاليل المختلفة ونسبة الذوبان:

أولا: محاليل الغازات في الغازات :

تمتزج الغازات امتزاجا تاما و تعتبر خواص المخلوط مجموع خواص مكوناته الغازية (إذا لم يكن هناك تفاعل كيميائي بينهم) فنجد مثلا أن الضغط الكلي لمخلوط من الغازات – مجموع الضغط الجزيئية للغازات المكونة للمخلوط كما ينص قانون دالتون للضغوط الجزئية (راجع باب الحالة الغازية) .

ثانيا محاليل الغازات في السوائل :

يعبر عن ذوبان الغازات في السوائل بمعامل الامتصاص Absorption Coefficient ويعرف بانه حجم الغاز في معدل الضغط ودرجة الحرارة الذي يكفي لتشبع 1سم مربع من سائل ما عند درجة حرارة التجربة و تحت ضغط الغاز قدره (1) جو.

$$\text{معامل الامتصاص} = \frac{\text{(حجم الغاز م.ض.د)}\, \boldsymbol{V0}}{\text{(السائل حجم)}\ \boldsymbol{P\,.V}\ \text{الضغط)}}$$

العوامل التى تؤثر على ذوبان الغازات :-

أ ـ طبيعة الغاز :

نجد عادة أن الغازات صعبة الإسالة مثل الأكسجين و النتروجين شحيحة الذوبان , بينما نجد أن الغازات سهلة الإسالة كذلك الغازات التي تتفاعل مع الماء تذوب بسهولة .

ب ـ طبيعة السائل :

نجد أن النيتروجين مثلا يذوب في الكحول اكثر من الماء .

ج- درجة الحراة :

يقل الذوبان بارتفاع درجة الحرارة حتي تصل إلي درجة الغليان فلا يوجد أي اثر تقريبا لاي غازات ذائبة (خاصة تلك الغازات التي تذوب بقلة) إلا أنه لوحظ أن بعض الغازات الخاملة تزداد قابليتها للذوبان بارتفاع درجة الحرارة .

د ـ الضغط : قانون هنرى **Henry's Law**

تتناسب كتلة الغاز m التي تذوب في حجم معين من سائل تناسبا طرديا مع ضغط الغاز P ثابت

$$\mathbf{m \;\alpha\; p\;,\quad m = k\,p\;,\; k = \frac{m}{p}\quad , k =} \text{ ثابت}$$

و يؤدي قانون هنري إلي أن حجم الغاز المذاب يكون ثابت ولا يتوقف علي ضغط الغاز و ذلك لأنه عند ضغط p تكون كتلة الغاز المذابة M كثافته d أي أن الحجم $v = \frac{m}{d}$ وعند ضغط 2p تكون كتلة الغاز المذابة 2m كثافته 2d أي أن الحجم $v= \frac{2m}{2d}$ أو بمعرفة ان

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

حيث p = لضغط , v = الحجم , m = كتلة الغاز , M = الوزن الجزيئي الثابت للغاز , T = درجة الحرارة المطلقة (باب الغازات) نجد ان :-

$$V = \frac{m}{M} \cdot \frac{PT}{P} = \frac{m}{P} \cdot \frac{RT}{M}$$

و بما أن $\frac{m}{P}$ ثابت من قانون بويل , m ثابت , M ثابت و عند ثبوت درجة الحرارة T فإن حجم الغازات ثابت .

ويحيد قانون هنري مثل معظم قوانين الغازات في درجات الحرارة المنخفضة و تحت الضغوط العالية .

هـ - وجود مواد ذائبة :

نجد ان ذوبان الغازات في المحاليل تقل من السوائل النقية و يسمي هذا التأثير **Salting Out** و ذلك بسبب بعض جزيئات السائل حول الأيونات **Hydration of Ions**.

****

ثالثا : محاليل السوائل في السوائل :-

يمكن تقسيم محاليل السوائل في السوائل إلي ثلاثة أنواع و ذلك حسب قابلية كل من المذيب و المذاب بالإمتزاج مع بعضها :-

1- محاليل تامة الإمتزاج Completely Miscible

وفي هذه لحالة يمتزج كل من المذيب و المذاب مع بعضهما البعض بجميع النسب إمتزاجا كاملا مثل الكحول و الماء أو الأسيتون و الماء .

2- محاليل محدودة الإمتزاج Partially Miscible

و في هذه الحالة يمتزج كل من السائلين في الآخر بمقدار محدود أي أن كمية محدودة من السائل تذوب في السائل الأخر مثل الإيثير و الماء أو الفينول و الماء .

3- محاليل عديمة الإمتزاج Completely Immiscible

و فيها لا تمتزج السوائل مع بعضها البعض و تكون قابلية ذوبان السائل في السائل تكاد تكون معدومة أو قليلة للغاية حيث إهمالها و ذلك مثل الماء و البروموبنزين .

محاليل السوائل تامة الامتزاج Completely Miscible

ذوبان السوائل في بعضها البعض تتوقف على درجة الحرارة ونوع السائل فإذا كانت الخواص الكيميائية لسائلين متقاربة من بعضها البعض تزداد قابليتها للذوبان ويمكن اعتبار كلنا منها مذيب ومذاب في نفس الوقت وكما سبق توضيحه أن جزيئات السائل تريد الانفلات من بعضها والانطلاق في الفضاء الخارجي لتكوين أبخرة وهذه إحدى خواص السوائل ولقياس قابلية انفلات الجزيئات تقاس بالضغط البخاري.

الضغط البخاري المحاليل

اذا وضع محلول سائلين A , B وهما تاما الامتزاج في إناء مغلق فان الحيز الذي اعلي المحلول يحتوي علي بخار للسائلين وعند افتراض أن بخار السائلين يسلك سلوك الغاز المثالي فإن الضغط الكلي للمحلول (أ) يساوي مجموع الضغوط البخارية الجزئية للسائلين حيث يكون :

$$P = P_A + P_B$$

حيث ان P_A الضغط البخاري للسائل A

حيث P_B الضغط البخاري للسائل B

ويتوقف الضغط البخاري الكلي للمحلول على نسبة كلنا من السائلين في المحلول ويمكن تقسيم هذه المحاليل طبقا لتغير ضغطهما البخاري مع التركيز إلي نوعين هما:

أ-المحاليل المثالية Ideal Solution

ب- محاليل غير مثالية Non deal Solution

أ)- المحاليل المثالية Ideal Solution

المحلول المثالي هو محلول سائلين أو أكثر في حالة امتزاج كامل وحيث لا تتأثر قوي التجاذب الموجودة بين جزيئات اي سائل بوجود جزيئات السائل الآخر من الانفلات والتحول إلى الحالة الغازية وتمتاز المحاليل المثالية بالمميزات التالية:

1. **عند مزج سائلين فان جزيئاتها لا تتأثر ببعضها البعض وتبقي كما هي في حالة السائل النقي**
2. **عند مزج السائلين لا يحدث تغيير في درجة حرارة المحلول..**
3. **لا تتغير الحجوم النهائية عن مجموع الحجوم للسائلين منفردين.**
4. **الخواص الطبيعية للمحلول تكون وسطا بين خواص السائلين المكونين للمحلول.**
5. **تتبع هذه المحاليل قانون راؤولت.**

والجدير بالإشارة بان هذه المحاليل قليلة جدا ولكن عادة يطلق على المحاليل التي تقترب منها بالمحاليل المثالية

قانون راؤولت *RAOULTS LAW*

" الضغط الجزيئي لأي مادة متطايرة في محلول يساوي الضغط البخاري للمادة النقية مضروبا في الكسر المولى لهذه المادة في المحلول .

كما أوضح راؤولت أنه إذا أذيبت مادة غير متطايرة في مذيب فان الضغط البخاري للمحلول يكون اقل من الضغط البخاري للسائل.

ولتوضيح ذلك فإذا فرضنا أن هناك محلول يتكون من سائلين B,A و هما تاما الامتزاج وان الضغط البخاري للسائل الأول P_A وان الضغط البخاري للسائل الثاني هو P_B والضغوط الجزيئية لهما في المحلول P_A , P_B كما أن الكسر المولى لهما X_A , X_B فانه بتطبيق قانون راؤولت:

1- $P_A = P°_A \cdot X_A$

2- $P_B = P°_B \cdot X_B$

3-

الضغط الكلي للمحلول أ $P = P_A + P_B$

بالتعويض في المعادلتين ١؛٢ في المعادلة ٣

4- $P = P°_A \cdot X_A + P°_B \cdot X_B$

واذا كان مجموع الكسر المولي لكل من السائلين الاول والثاني =1

$$X_A + X_B = 1$$
$$X_B = 1 - X_A$$

وبالتعويض في المعادلة ٤ عن قيمة X_B

$$P = P°_A \cdot X_A + P°_B (1 - X_A)$$
$$= P°_A \cdot X_A + P°_B - P°_B \cdot X_A$$
$$= P°_A + P_A \cdot X_A - P°_B \cdot X_A$$

5- $P = P°_B + X_A (P°_A - P°_B)$

وبالتعويض بالمعادلة ٤ وبالمعادلة ٥

6- $P = P_A + X_B (P°_B - P°_A)$

حيث أن

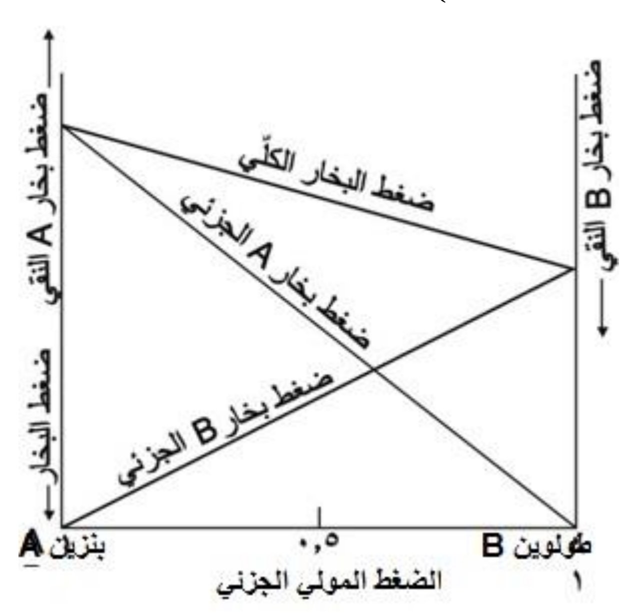
الضغط البخاري للسائل $A = P°_A$

الضغط البخاري للسائل $B = P°_B$

الكسر المولى للسائل $A = X_A$

الكسر المولى للسائل $B = X_B$

المعادلتان ٢،١ هي معادلات خط مستقيم يكون فيها القاطع – صفر
وذلك يعني أن الخط المستقيم يمر بنقطة الأصل ولذا فان اي تغيير في الضغط البخاري الجزيئي لأي من السائلين في المحلول المثالي.
والشكل التالي يوضح علاقة الضغط البخاري الجزيئي لكل من السائلين بالكسر الجزئي وكذلك قيمة الضغط البخاري الكلى (طولوين و البنزين).
المعادلتان ٦،٥ تمثل تغير الضغط البخاري الكلى للمحلول وهي كذلك معادلة خط مستقيم يقطع المحور الرأسي في $P°_A$ او $P°_B$
ويتضح كذلك أن الضغط البخارى للمحلول يساوي مجموع الضغطين الجزئيين لكلا من السائلين A,B (البنزين والطولوين) .



الشكل يوضح امتزاج مثلي للسائلين البنزين والطولوين وأن الضغط الكلي للمحلول عبارة عن خط مستقيم

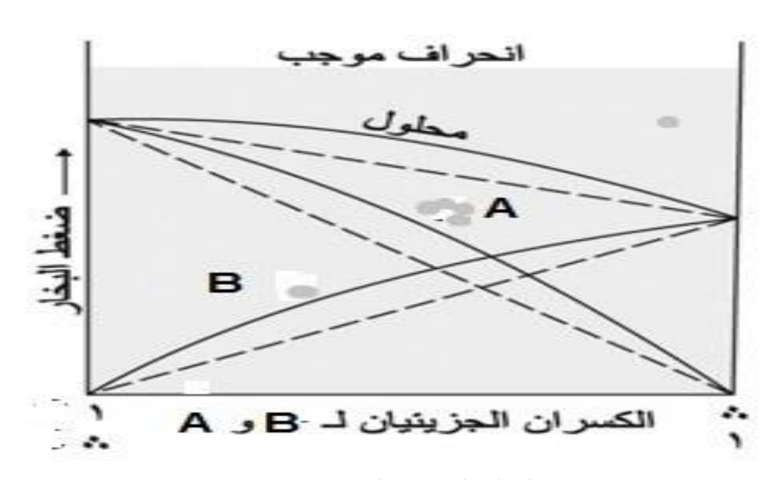
ب)- محاليل غير مثالية Non Ideal Solution

المحاليل الغير مثالية هي التي يحيد فيها المحلول عن قانون راؤولت، ويحدث هذا الحيود عندما تكون قوي التجاذب من جزيئات السائلين الممزوجين ليست متساوية حيث تكون الجاذبية بين جزيئات المحلول لها أثرها على سلوك المحلول فإذا كانت قوى التجاذب بين جزيئات أحد السائين أقوى منها في السائل الآخر فان السائل الأخير يسهل إفلات جزيئاته وتتحول إلى ذرات فيصبح ضغطه البخاري أعلي من قيمته عند تطبيق قانون راؤولت وبالتالي يزداد ضغط بخار المحلول عن قيمته المحسوبة او يحدث العكس ويكون الضغط البخاري

للمحلول أقل من قيمته المحسوبة أي أن الضغط البخاري للمحلول في حالة المحاليل الغير مثالية يختلف عما يجب أن يكون عليه طبقاً لقانون راؤولت.
ولذا فهناك نوعان من الحيود عن المحلول المثالي أو عن قانون راؤولت حيث يكون هذا الحيود سالبا أو موجبا.

الحيود الموجب Positive Deviation

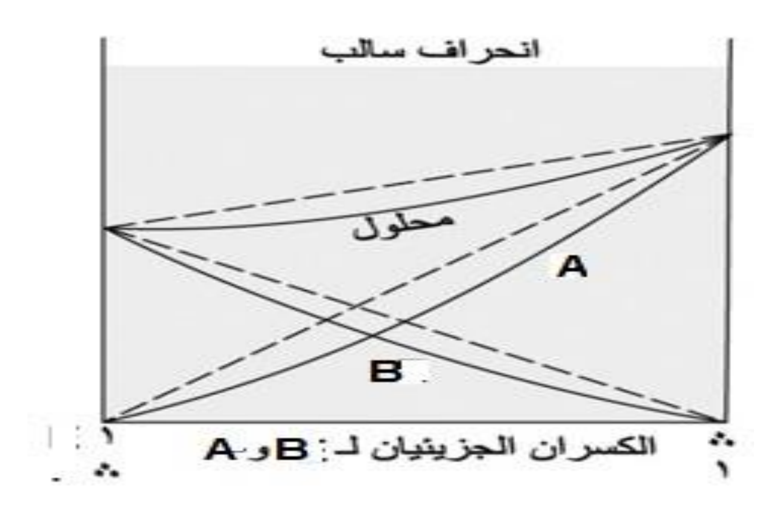
في حالة الحيود الموجب تكون قوي الجذب بين جزيئات السائل النقي مع بعضها البعض اقوى من قوى التجاذب بين جزيئات المحلول فإذا كان هناك سائلين A,B فان قوى التجاذب بين جزيئات (A-A) أو (B-B) تكون أكبر من قوى التجاذب بين (B-A) ووجود جزيئات السائل (A) في المحلول يؤدي إلى أضعاف قوى الجذب بين (A-A) والعكس صحيح بالنسبة للسائل الآخر وذلك يؤدي إلى زيادة ميل جزيئات كل من السائلين للانفلات والتحول إلى الحالة البخارية وبذلك يصبح الضغط البخاري الجزئي لأي من السائلين وكذا الضغط الكلى للمحلول اكبر من القيمة المتحصل عليها من قانون راؤولت.
والشكل التالي يوضح الحيود الموجب وفيه يظهر الضغط البخاري الكلي على شكل منحني محدب ومن أمثلة الحيود الموجب محلول كحول البروبايل والماء.



شكل الحيود الموجب

الحيود السالب Negative Deviation

قوى التجاذب (في حالة الحيود السالب) بين جزيئات السائل النقي A أو B تكون أقل منها في حالة التجاذب بين جزيئات المحلول (B-A) ي يكن قوي التجاذب بين جزيئات المحلول اكبر من قوى التجاذب بين جزيئات السائل منفردا وبذلك تكون فرصة انفلات الجزيئات من المحلول اقل منها عن في السائل النقي وعلى ذلك فان الضغط البخاري الجزئي لكل من السائلين والضغط الكلى للمحلول يصبح اقل من قيمته المحسوبة بقانون راؤولت
والشكل التالي يوضع الحيود السالب وفيه يظهر الضغط البخاري الكلى على شكل منحنى مقعر ومن أمثلة ذلك محلول حمض الهيدروكلوريك في الماء..



شكل الحيود السالب

ويتضح الحيود السالب في الحالات التي يتكون بين السائلين روابط مثل الروابط الأيدروجينية بين ذرة أكسوجين في مركب يمكن أن تساهم بزوج من الإلكترونات وذرة ايدروجين (بروتون) يمكن أن تستقبل زوج من الإلكترونات ولو بصفة جزئية لتتكون رابطة ضعيفة عن الروابط التساهمية العادية وتمثل بخط منقط........... مثل الكلورفورم وحامض الخليك

CH_3COOH $CHCI_3$

أو الماء وحامض الايدروكلوريك $H\text{-}CL.......H_2O$

اما معظم السوائل فلها حيود موجب حيث يقلل من وجود جزيئات السائل الثاني قوي الجذب بين جزيئات السائل الأول.

وإذا كانت جزيئات السائلين غير قطبية Nonpolar مثل رابع كلوريد الكربون CCL_4 **والهبتان** C_7H_{16} **أو كانت قطبيتها ضعيفة مثل الايثير** $(C_2H_5)_2O$ **والأسيتون** $CH_3\ CO\ CH_3$ **نجد أن الحيود الموجب في هذه الحالة ضعيف. أما اذا كانت جزيئات أحد السوائل قطبية قوية والأخرى قطبية ضعيفة أو أن أحد السوائل قطبى والآخر غير قطبي مثل الكحول وأي هيدركربون نجد أن الحيود الموجب قوي وقد يؤدي الي الوصول إلى حالة الإمتزاج المحدود.**

****

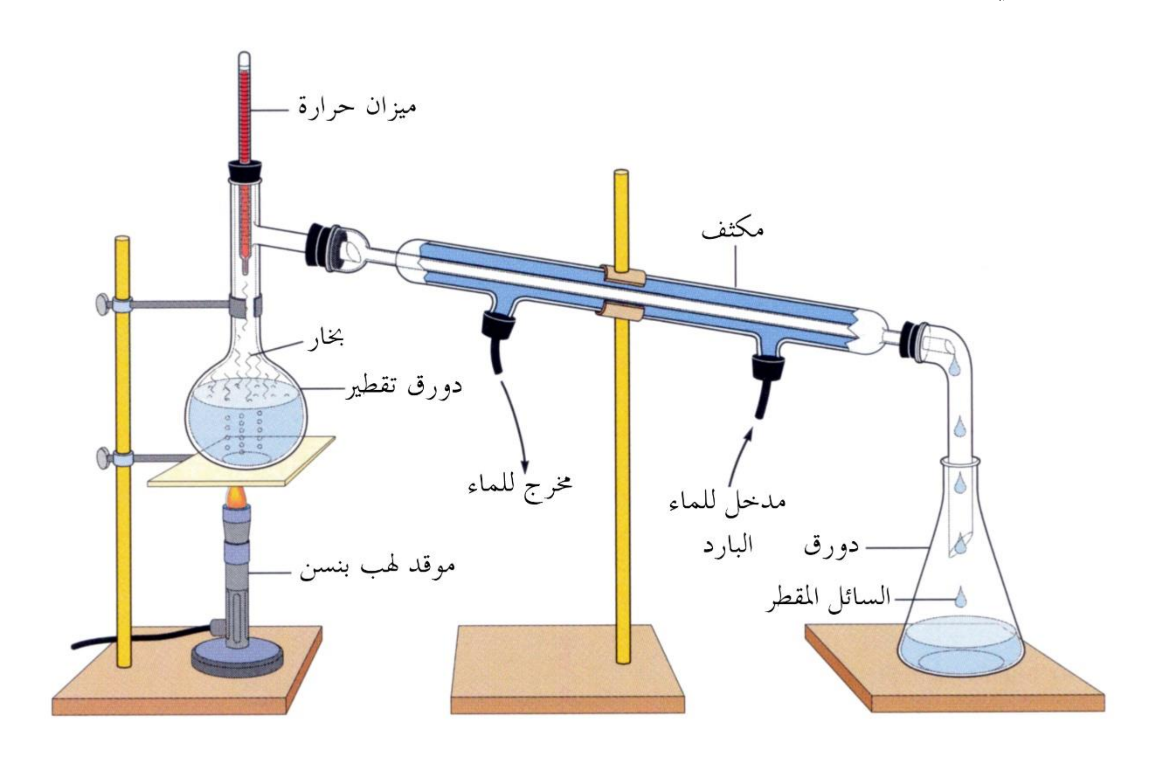
<u>تقطير محاليل السوائل تامة الامتزاج</u>

سبق أن ذكرنا أن السائل يغلي عندما يصبح ضغط بخاره مساويا للضغط الجوي وفي حالة محاليل السوائل تامة الامتزاج يغلي المحلول على درجة حرارة تقع بين درجتي غليان السائلين النقيين ، ويختلف تركيب البخار عن تركيب المحلول فتزداد نسبة بخار السائل الأكثر تطايرا ومن ثم فيصحب عملية التقطير تغير مستمر في تركيب كل من البخار والسائل كما تزداد تدريجياً درجة الغليان (إلا في بعض الحالات يكون فيها تركيب البخار مماثلا لتركيب المحلول وذلك عند تركيز معين بالنسبة للمحاليل غير المثالية).

فإذا غلى محلول سائل مثالي في ضغط ثابت حتى يتم تقطير جزء معين منه (ليكن الربع مثلا) فإن هذا الجزء بعد تكثيفه يحتوي على نسبة أعلي من السائل الأكثر تطايرا بينما يحتوي المحلول المتبقي على نسبة أعلى من السائل الأقل تطايرا ، فلو أخذ المقطر الأول وأعيد تقطير جزء منه فان نسبة السائل الأكثر تطايرا تزداد في المقطر الجديد. وبتكرار هذه العملية يمكن الحصول على السائل الأكثر تطايرا في حالة نقية وذلك بشرط أن يكون هناك فارق معقول بين درجتي غليان السائلين النقيين المكونين للمحلول.

ومن الناحية العملية تستعمل أعمدة التجزئة وهذه الأعمدة مختلفة الشكل وهي تعمل على تكثيف جزء من البخار المتصاعد (قبل تقطيره نهائيا) فيحتوى البخار المكثف على نسبة أعلى من السائل الأقل تطايرا وكلما طال عمود التجزئة كلما زادت نسبة بخار السائل الأكثر تطايرا.

ويتصل عمود التجزئة بمكثف عادي ينتهى إلى مستقبل يتجمع فيه السائل المقطر ومن ثم نعود التجزئة بقي عن تعدد عمليات التقطير.



جهاز تقطير محاليل تامة الإمتزاج

أما في حالة المحاليل غير المثالية مثل محلول حامض الهيدروكلوريك في الماء فإن ناتج التقطير يختلف باختلاف تركيز السائل المراد تقطيره فإذا بدانا بحامض مركز فإن البخار يحتوي نسبة أعلى من (HCL) ويقل تركيز الحامض في السائل حتى يصبح 20.2% فتثبت درجة غليان السائل على 108.6 ْ م ويصبح تركيب البخار مماثلا لتركيب السائل – أما إذا قطر

الحامض المخفف فيفقد الماء بنسبة أكبر حتى يصل إلى التركيز سالف الذكر – ومن ثم يمكن اعتبار حامض الهيدروكلوريك 20.2% ثابت التركيب .

وفي حالة الكحول والماء (وهو مثل الانحراف الموجب) فان ثابت الغليان لهذا المحلول يكون عند تركيز 95.57% كحول على درجة ٧٨,١٣ ْم وهنا يصبح تركيب البخار مماثلا التركيب السائل. أما إذا قل تركيز الكحول عن ذلك فان نسبته في البخار تزداد حتي تصلى إلى ذلك التركيز وتثبت.

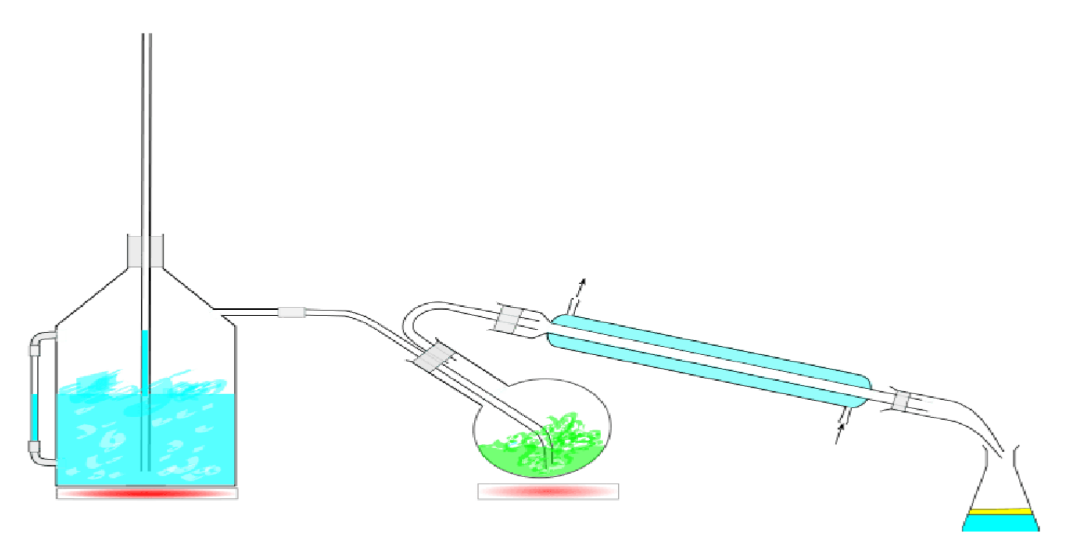
****

تقطير محاليل السوائل عديمة الامتزاج

في هذه المحاليل يكون لكل من السائلين ضغطه البخاري كما لو كان نقيا ويكون ضغط بخار المخلوط مساويا لمجموع ضغطي بخار السائلين النقيين . ومن ثم فعندما يصبح ضغط بخار المخلوط مساويا للضغط الجوي يغلي المحلول ، وبذلك تكون درجة غليان المخلوط أقل من درجة غليان كل من السائلين. ويتضح ذلك من المثال الآتي:-

يغلي الماء عند ضغط ٧٦٠ مليمتر زئبق على درجة ١٠٠ ْم ويغلى البرومويبنزين على 155 ْم ويغلي مزيج السائلين عندما يكون مجموع ضغطهما البخاري ٧٦٠ مليمتر زئبق ومن ثم فإن ضغط بخار الماء لابد أن يكون أقل من ٧٦٠ وكذلك البرومويبنزين. وعمليا يصبح ضغط بخار الماء عند درجة غليان المحلول ٦٣٥ مليمتر زئبق وبالتالي ضغط البرومويبنزين ١٢٥ مليمتر زئبق فقط ويغلي المزيج على درجة ٩٥ فقط.

وهذه الظاهرة كثيرا ما تستعمل عملياً وخاصة في تقطير المواد العضوية التي تتلف بالحرارة إذا قطرت على درجة غليانها العادية كما أنها كثيرة الاستعمال في الحصول على الزيوت العطرية من الزهور ... إلخ. وتسمى التقطير في بخار الماء حيث يكون منها بخار الماء مخاليط غير ممتزجة.



جهاز التقطير بالبخار (السوائل عديمة الامتزاج)